

1752

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

Shinichi KANNA et al.

Appln. No.: 09/748,198

Confirmation No.: 5369

Filed: December 27, 2000

For: POSITIVE-WORKING RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,



Mark Boland
Registration No. 32,197

SUGHRUE, MION, ZINN,
MACPEAK & SEAS, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: Japan Hei. 11-370355

Date: May 11, 2001

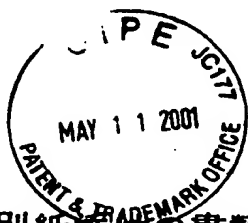


#3

Group Art Unit: NOT YET ASSIGNED

Examiner: NOT YET ASSIGNED

RECEIVED
MAY 15 2001
TC 1700



日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 1 2 月 2 7 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 3 7 0 3 5 5 号

出 願 人

Applicant (s):

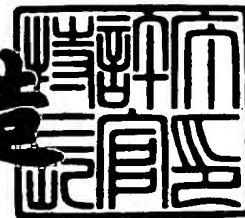
富士写真フイルム株式会社

RECEIVED
MAY 15 2001
TC 1700

2 0 0 1 年 4 月 1 3 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 1 - 3 0 2 9 5 5 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-33879

【提出日】 平成11年12月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/038

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 漢那 慎一

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 児玉 邦彦

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100073874

【弁理士】

【氏名又は名称】 萩野 平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100066429

【弁理士】

【氏名又は名称】 深沢 敏男

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100093573

【弁理士】

【氏名又は名称】 添田 全一

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008763

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9723355

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型感放射線性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 下記一般式 (I) で示される酸分解性基を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂、

(b-1) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生し、前記酸分解性基の分解反応に寄与する化合物のうち少なくとも 1 種、

(b-2) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生し、前記酸分解性基の分解反応に寄与しない化合物のうち少なくとも 1 種、

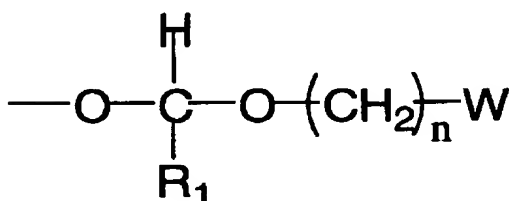
(c) 界面活性剤、及び

(d) 溶剤

を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物。

【化 1】

一般式 (I)



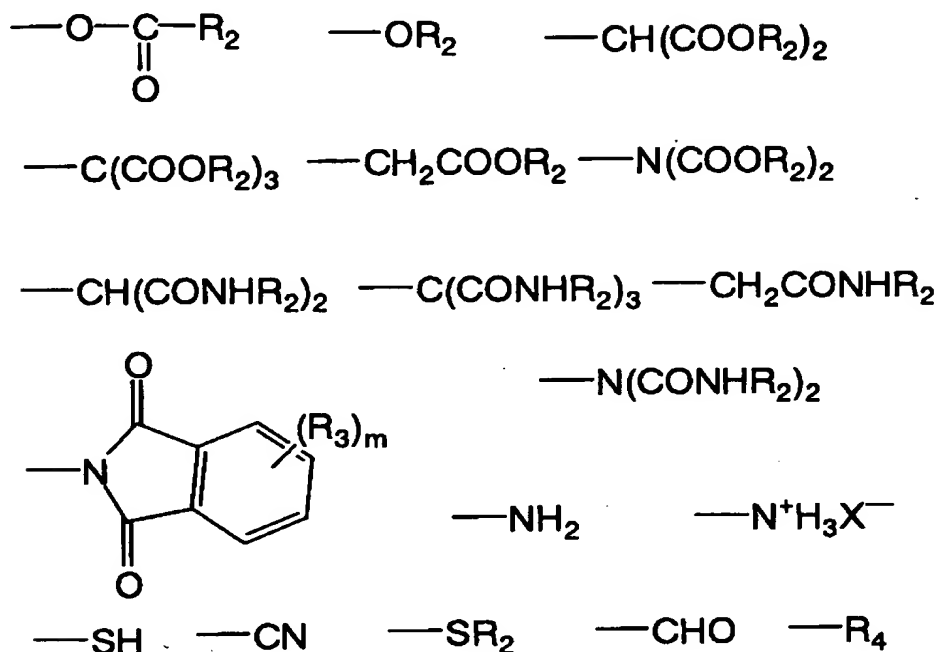
一般式 (I) 中、 R_1 は炭素数 1~4 個のアルキル基を表す。W は、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子及び珪素原子からなる群から選択される少なくとも 1 種の原子と少なくとも 1 つの炭素原子を含有する有機基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、置換あるいは無置換のアリール基、又は置換あるいは無置換の環状アルキル基を表す。n は、1~4 の整数を表す。

【請求項 2】 前記 (a) の樹脂が、フェノール性水酸基を含有するアルカリ可溶性樹脂における該フェノール性水酸基の少なくとも一部が前記一般式 (I) で示される酸分解性基で保護されている樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型感放射線性組成物。

【請求項 3】 前記一般式 (I) の W が、下記で示される置換基の群から選

択される少なくとも1種の置換基であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型感光放射線性組成物。

【化2】



上記式中：

R_2 は、水素原子、炭素数1～6個の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基、炭素数2～6個の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルケニル基、置換あるいは無置換のアリール基、又は置換あるいは無置換のアラルキル基を表す。

R_3 は、水素原子、炭素数1～6個の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基、炭素数1～6個の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、水酸基、又はシアノ基を表す。

Xは、ハロゲン原子を表す。

R_4 は、置換あるいは無置換のアリール基、又は置換あるいは無置換の炭素数3～15個の環状アルキル基を表す。

mは、1～4の自然数である。

【請求項4】 (b-1)の化合物が、活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物であり、(b-2)の化合物が、活性光線又は放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物であることを特徴とする請求項1に記

載のポジ型感放射線性組成物。

【請求項 5】 有機塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のポジ型感放射線性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、平版印刷板や IC 等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブ리케이션工程に使用されるポジ型感放射線性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

遠紫外光やエキシマレーザー光を用いたリソグラフィーのパターン形成に用いるレジストとして、米国特許第4,491,628号、欧州特許第29,139号等に記載されている化学増幅系レジスト組成物がある。化学増幅型ポジレジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0003】

上記化学増幅型ポジレジスト組成物は、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によって酸を発生する化合物（光酸発生剤）、及び酸分解性基を有するアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る3成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる2成分系、更に酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂、酸分解性基を有する低分子溶解阻止化合物、及び光酸発生剤から成るハイブリット系に大別できる。

【0004】

特開平2-19847号にはポリ（p-ヒドロキシスチレン）のフェノール性ヒドロキシル基を全部あるいは部分的にテトラヒドロピラニル基で保護した樹脂を含有することを特徴とするレジスト組成物が開示されている。

特開平4-219757号には同様にポリ（p-ヒドロキシスチレン）のフェ

ノール性ヒドロキシル基の 2 0 ~ 7 0 % がアセタール基で置換された樹脂を含有することを特徴とするレジスト組成物が開示されている。

更に特開平 5 - 2 4 9 6 8 2 号にも同様のアセタール保護された樹脂を用いたフォトレジスト組成物が示されている。また特開平 8 - 1 2 3 0 3 2 号にはアセタール基で置換された基を含む三元共重合体を用いたフォトレジスト組成物が示されている。

更に、特開平 8 - 2 5 3 5 3 4 号にはアセタール基で置換された基を含む、部分架橋ポリマーを用いたフォトレジスト組成物が示されている。

【 0 0 0 5 】

また、特開平 5 - 3 2 3 5 9 0 号には、光酸発生剤を 2 種用いることが記載され、特開平 5 - 1 8 1 2 7 9 号には強酸を発生する光酸発生剤と、弱酸を発生する光酸発生剤とを用いることが記載され、特開平 1 1 - 1 2 5 9 0 7 号には沸点 1 5 0 ℃ 以上のカルボン酸を発生する化合物と、カルボン酸以外の酸を発生させる化合物を用いることが記載されている。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、上記技術でも疎密依存性において改善の余地があった。最近のデバイスの傾向として様々なパターンが含まれるためレジストには様々な性能が求められている。その 1 つが疎密依存性である。デバイスにはラインが密集した部分と逆にラインと比較しスペースが広いパターン、更に孤立ラインが存在する。このため、種々のラインを高い再現性をもって解像することは重要である。しかし、種々のラインを再現させることは光学的な要因により必ずしも容易ではなく、レジストによる解決方法が明確でないのが現状である。

更に、露光マージンにおいても更に向上させる要望が強かった。ここで、露光マージンとは露光量が増減するとそれにしたがって得られるパターンの線幅が増減する現象をいう。

【 0 0 0 7 】

【 発明が解決しようとする課題 】

従って、本発明の目的は、疎密依存性が優れたポジ型感放射線性組成物を提供することである。

本発明の更なる目的は、露光マージンが優れたポジ型感放射線性組成物を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、下記の構成によって達成された。

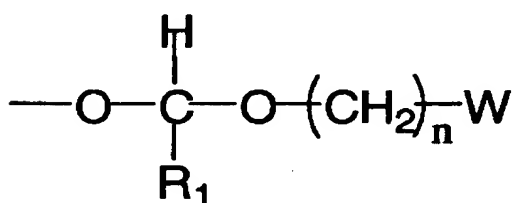
- (1) (a) 下記一般式 (I) で示される酸分解性基を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂、
- (b-1) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生し、前記酸分解性基の分解反応に寄与する化合物のうち少なくとも1種、
- (b-2) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生し、前記酸分解性基の分解反応に寄与しない化合物のうち少なくとも1種、
- (c) 界面活性剤、及び
- (d) 溶剤

を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物。

【0009】

【化3】

一般式 (I)



【0010】

一般式 (I) 中、 R_1 は炭素数 1～4 個のアルキル基を表す。W は、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子及び珪素原子からなる群から選択される少なくとも1種の原子と少なくとも1つの炭素原子を含有する有機基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、置換あるいは無置換のアリール基、又は置換あるいは無置換の環状アルキル基を表す。n は、1～4 の整数を表す。

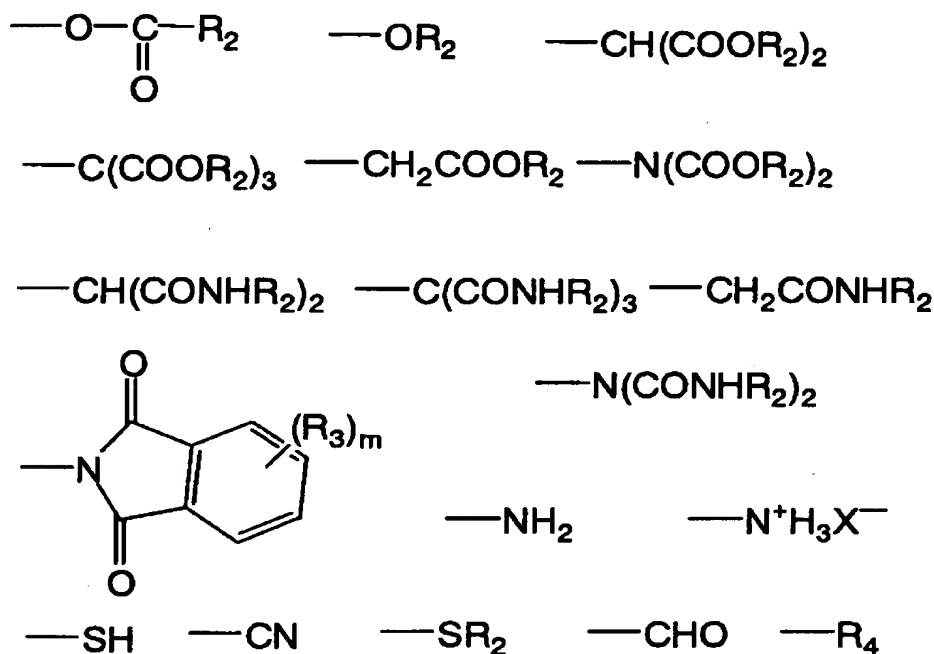
【0011】

(2) 前記 (a) の樹脂が、フェノール性水酸基を含有するアルカリ可溶性樹脂における該フェノール性水酸基の少なくとも一部が前記一般式 (I) で示される酸分解性基で保護されている樹脂であることを特徴とする前記 (1) に記載のボジ型感放射線性組成物。

(3) 前記一般式 (I) の W が、下記で示される置換基の群から選択される少なくとも 1 種の置換基であることを特徴とする前記 (1) に記載のボジ型感放射線性組成物。

【0012】

【化 4】



【0013】

上記式中：

R₂は、水素原子、炭素数 1～6 個の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基、炭素数 2～6 個の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルケニル基、置換あるいは無置換のアリール基、又は置換あるいは無置換のアラルキル基を表す。

R₃は、水素原子、炭素数 1～6 個の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基、炭素数 1～6 個の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、水酸基、又はシアノ基を表す。

Xは、ハロゲン原子を表す。

R_4 は、置換あるいは無置換のアリール基、又は置換あるいは無置換の炭素数 3 ～ 1 5 個の環状アルキル基を表す。

mは、1 ～ 4 の自然数である。

(4) (b-1) の化合物が、活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物であり、(b-2) の化合物が、活性光線又は放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物であることを特徴とする前記(1)に記載のポジ型感放射線性組成物。

(5) 有機塩基性化合物を含有することを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載のポジ型感放射線性組成物。

【0014】

本発明のポジ型感放射線性組成物は、酸分解性基として末端に特定構造の置換基を有するアセタール基を有する酸分解性樹脂とともに、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、上記特定の酸分解性基の分解に寄与する化合物と、寄与しない化合物を組み合わせる用いることにより、疎密依存性が見事に改善され、且つ露光マージン（露光ラチチュード）が優れるようになった。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のポジ型感放射線性組成物に含有される化合物、樹脂等の成分について詳細に説明する。

〔I〕 (a) 成分の酸分解性樹脂

本発明において、酸分解性樹脂は、アルカリ可溶性基が、上記一般式(I)で示される酸分解性基（保護基）で保護された構造を有する樹脂である。ここで、アルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基等が挙げられる。これらの中でもフェノール性水酸基が好ましい。本発明における酸分解性樹脂は、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂における該フェノール性水酸基を上記一般式(I)で示される基で保護されたものが好ましい。

【0016】

本発明に用いられるフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂は、*o*-、*m*-又は*p*-ヒドロキシスチレン、あるいは*o*-、*m*-又は*p*-ヒドロキシ- α -メチルスチレンを少なくとも30モル%、好ましくは50モル%以上含有する共重合体又はそのホモポリマー、あるいは部分的に水素添加された樹脂であることが好ましく、*p*-ヒドロキシスチレンホモポリマーがより好ましい。上記共重合モノマーとしては、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、スチレン、 α -メチルスチレン、アセトキシスチレン、アルコキシスチレン類が好ましく、スチレン、アセトキシスチレン、*t*-ブトキシスチレンがより好ましい。

このアルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量の範囲は、GPC法で測定されたポリスチレン換算値として、好ましくは3000~80000であり、より好ましくは7000~50000である。分子量分布(M_w/M_n)の範囲は1.01~4.0であり、好ましくは1.05~1.20である。この分子量分布のポリマーを得るにはアニオン重合等の手法を用いることが好ましい。

【0017】

一般式(I)において：

n は1~4の自然数であり、2又は3が好ましい。

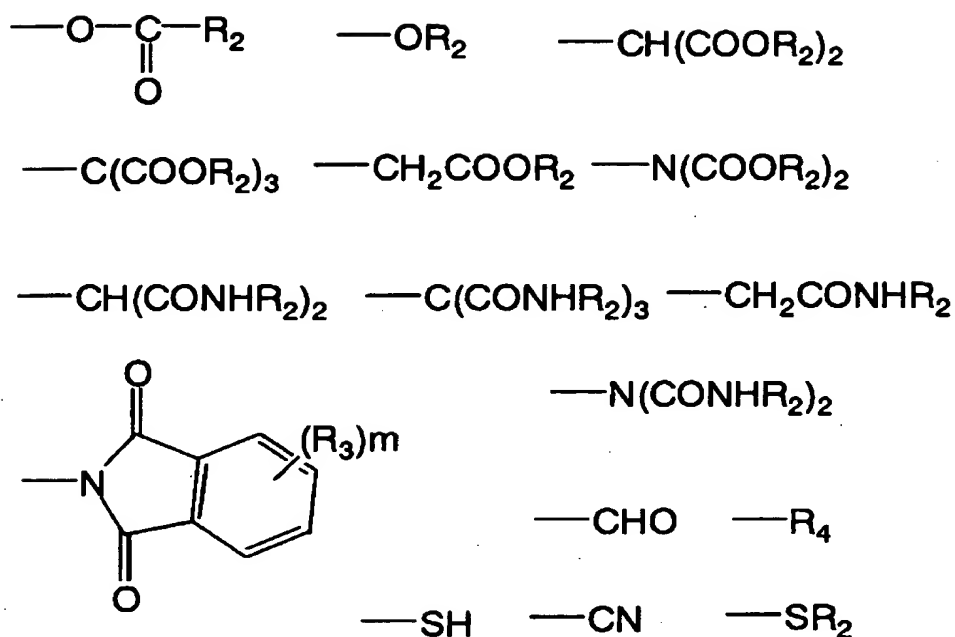
R_1 として、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*t*-ブチルが好ましく挙げられ、なかでもメチルがより好ましい。

また、 W の有機基は、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、珪素原子のうち少なくとも1種の原子と少なくとも1つの炭素原子より構成される。

より具体的には、 W は以下に示される基が好ましい。

【0018】

【化 5】



【0019】

式中：

R_2 は、水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状及び環状のアルキル基、炭素数2～6の直鎖状、分岐状及び環状のアルケニル基、置換あるいは無置換のアリール基、並びに置換あるいは無置換のアラルキル基からなる群から選択される基を表す。

R_3 は、水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状及び環状のアルキル基、炭素数1～6の直鎖状、分岐状及び環状のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、水酸基、並びにシアノ基からなる群から選択される基を表す。

Xは、ハロゲン原子を表す。

R_4 は、置換あるいは無置換のアリール基、又は置換あるいは無置換の炭素数3～15個の環状アルキル基を表す。

mは、1～4の自然数であり、1又は2が好ましい。

【0020】

上記 R_2 及び R_3 において、炭素数1～6の直鎖状、分岐状及び環状のアルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、

n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル等が好ましく、メチル、エチルがより好ましい。

R₂における炭素数 2 ~ 6 の直鎖状、分岐状及び環状のアルケニル基としてはビニル、1-プロペニル、アリル、イソプロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、2-ペンテニル、シクロヘキセニル等が好ましく、ビニル、イソプロペニルがより好ましい。

【0021】

R₂、R₄のアリール基としては、フェニル、トリル、キシリル、メシチル、クメンル等が好ましく、フェニルがより好ましい。R₂のアラルキル基としては、ベンジル、フェネチル、α-メチルベンジル、ベンズヒドリル等が好ましく、ベンジルがより好ましい。R₄における炭素数 3 ~ 15 個の環状アルキル基としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が好ましい。

これらの、アリール、アラルキル、環状アルキル基には、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、アセチル基、アミノ基、エステル基、アミド基等が置換されていても良い。

R₃における炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状及び環状のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ等が好ましく、メトキシ基及びエトキシ基がより好ましい。

【0022】

ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が好ましく、塩素、臭素がより好ましい。

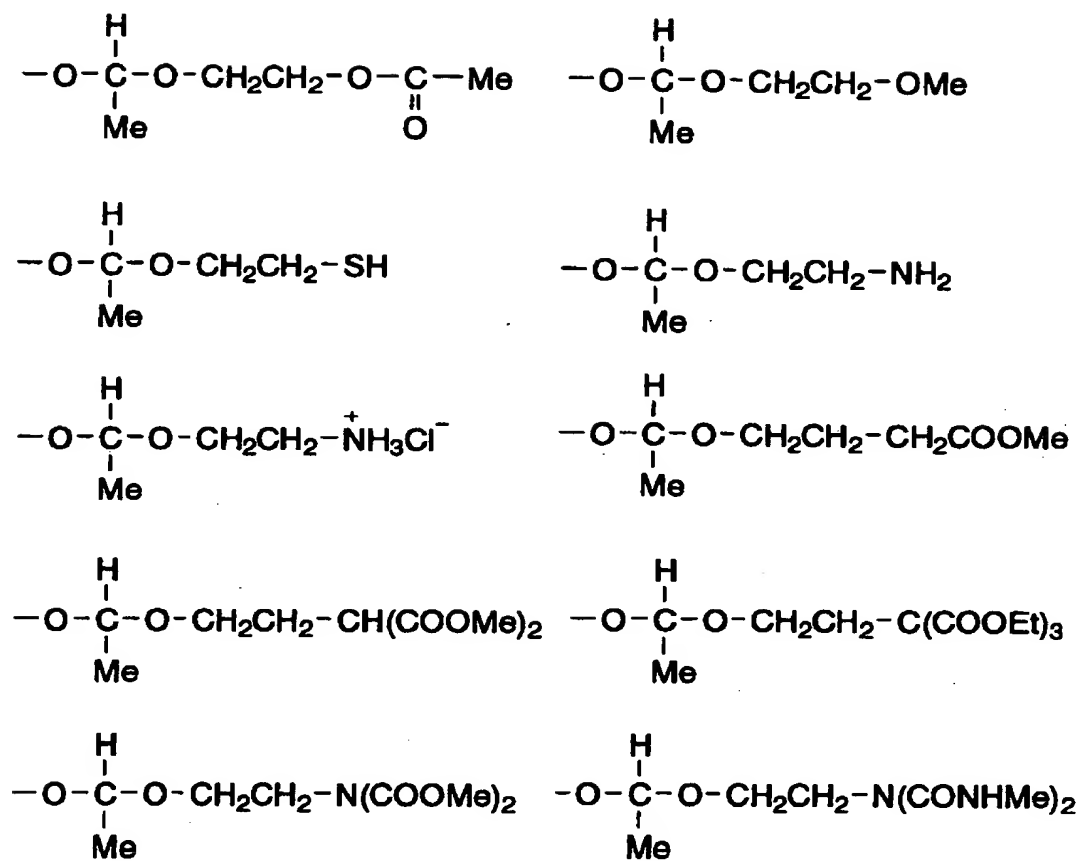
また、Wは上記に示したように、シアノ基、ホルミル基であってもよい。

【0023】

一般式 (I) で表される保護基のより具体的な例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。但し、Me はメチル基、Et はエチル基、Ph はフェニル基を表す。

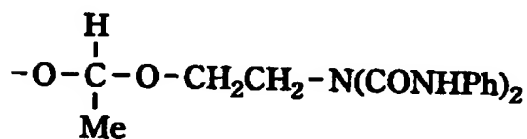
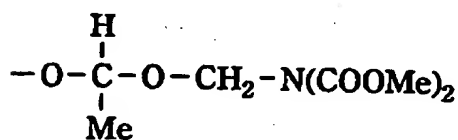
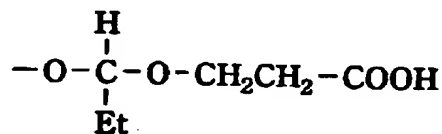
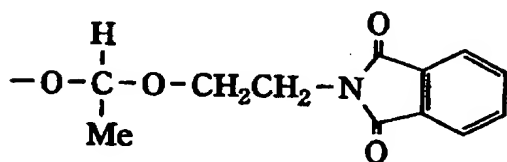
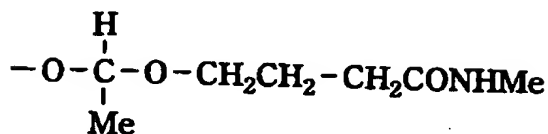
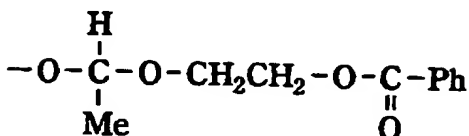
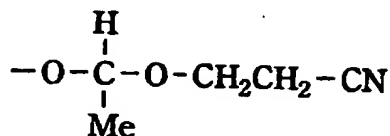
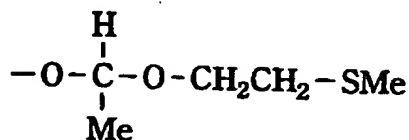
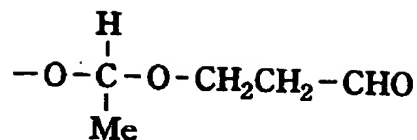
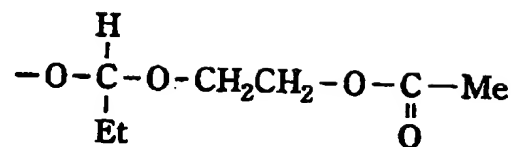
【0024】

【化 6】



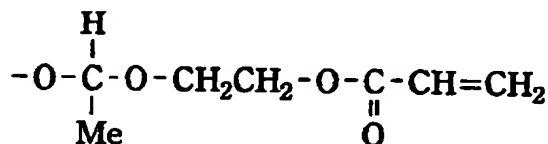
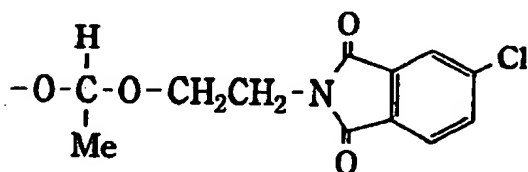
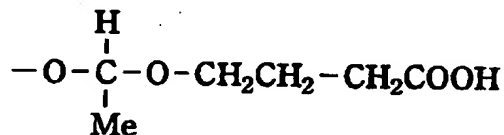
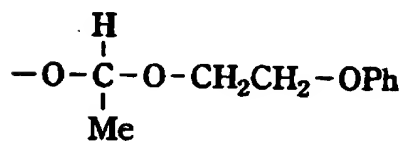
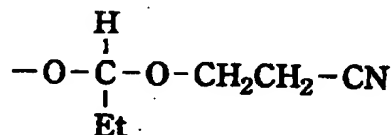
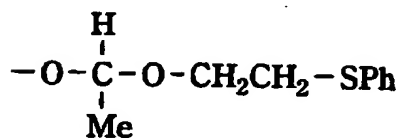
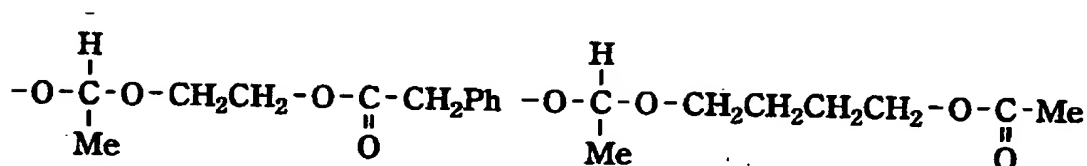
【 0 0 2 5 】

【化 7】



【0026】

【化 8】



【0027】

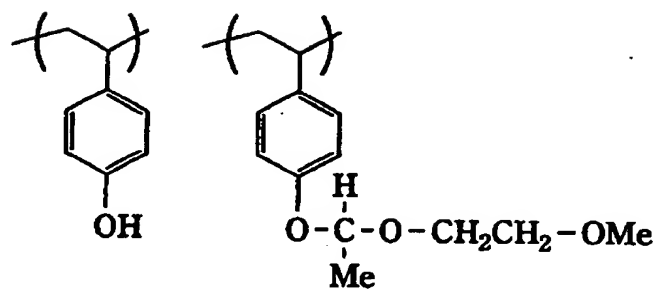
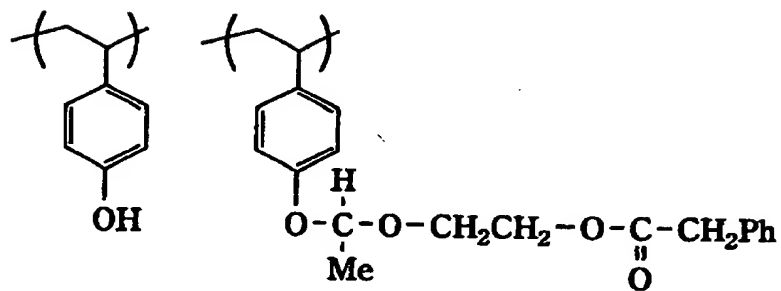
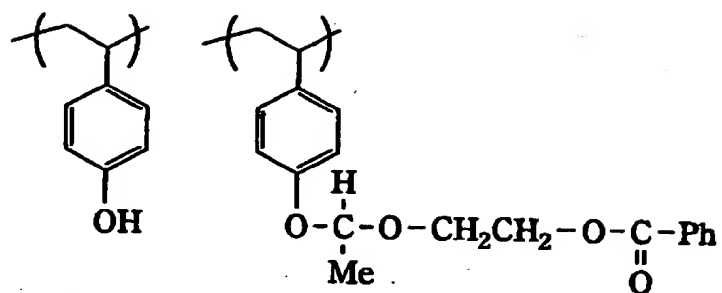
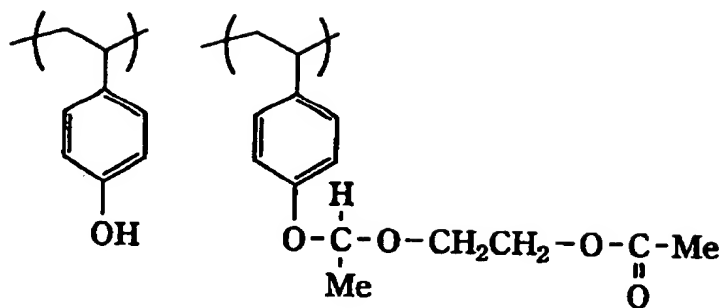
樹脂（a）を構成する上記保護基でフェノール水酸基が保護されている樹脂は、対応するビニルエーテルを合成し、テトラヒドロフラン等の適当な溶媒に溶解したフェノール性水酸基含有アルカリ可溶性樹脂と既知の方法により反応させることにより得ることができる。反応は、通常酸性の触媒、好ましくは、酸性イオン交換樹脂や、塩酸、p-トルエンスルホン酸あるいは、ピリジニウムトシレートのような塩の存在下実施される。対応するビニルエーテルは、クロロエチルビニルエーテルのような活性な原料から、求核置換反応等の方法により合成することができる。

【0028】

樹脂（a）を構成する樹脂の構造を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。Meはメチル基、Etはエチル基、Phはフェニル基、tBuはt-ブチル基、Acはアセチル基を表す。

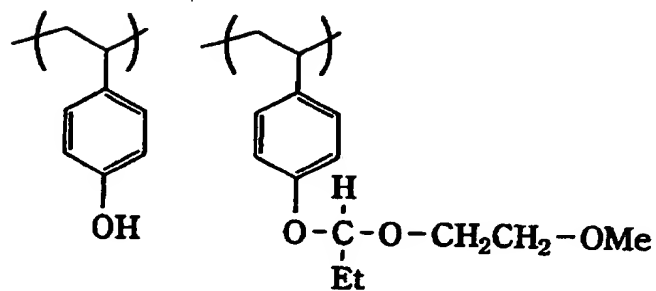
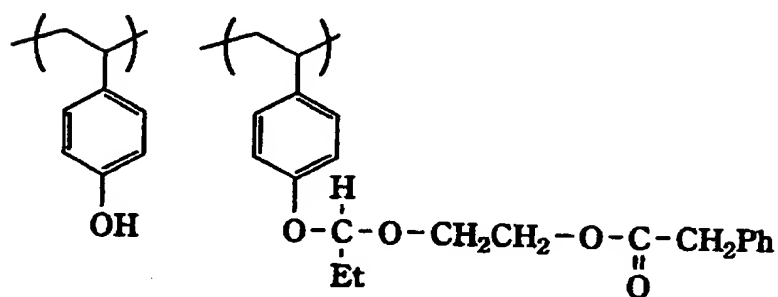
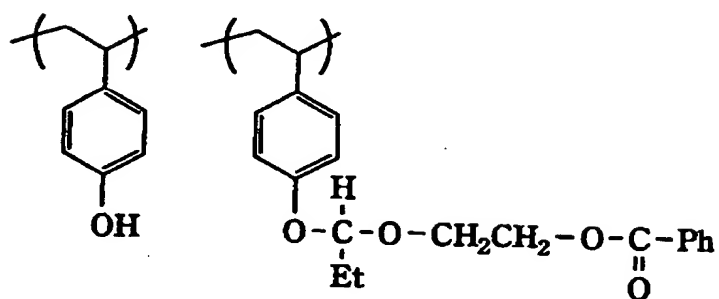
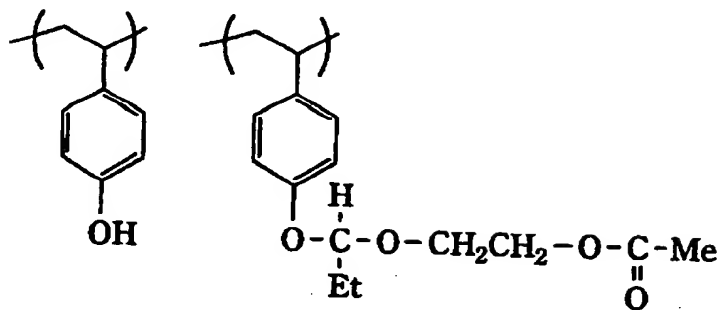
【0029】

【化9】



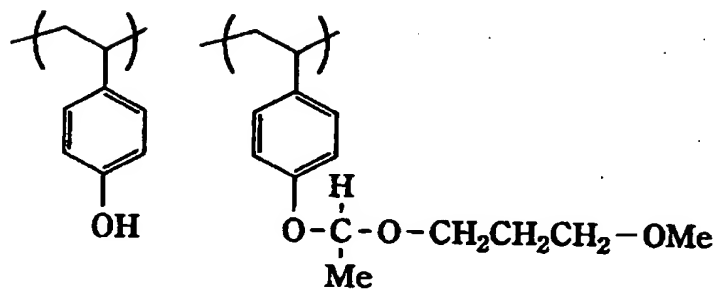
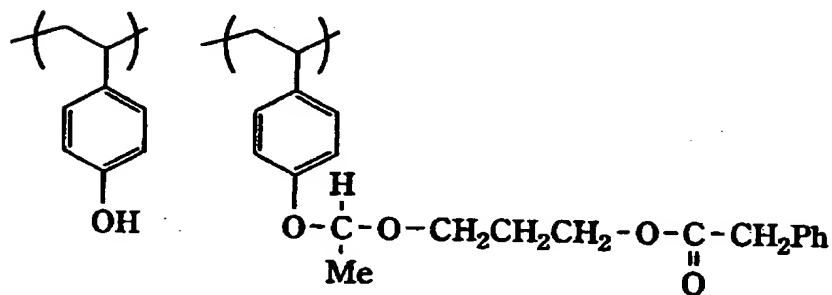
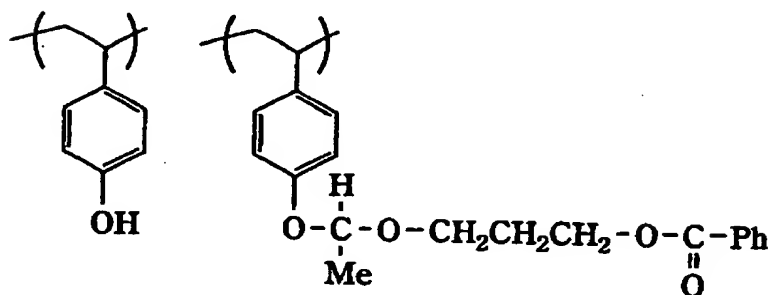
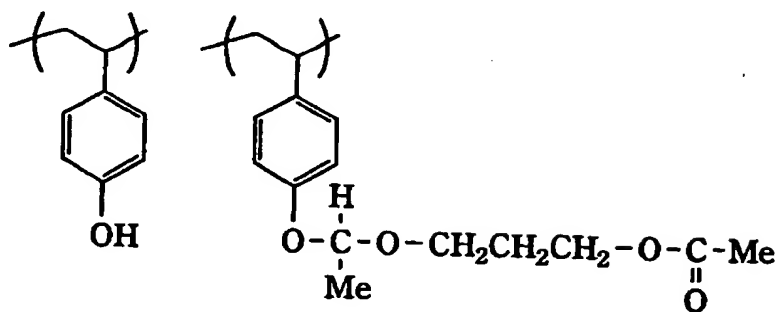
【0030】

【化 1 0】



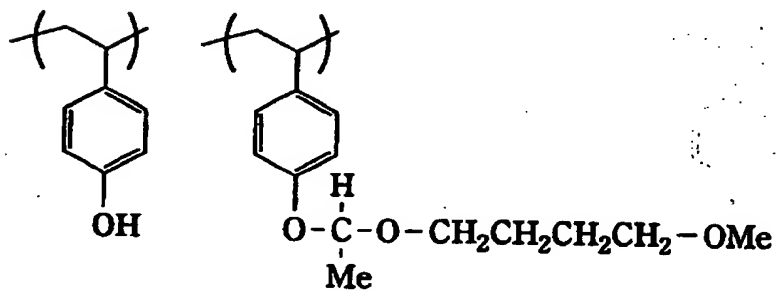
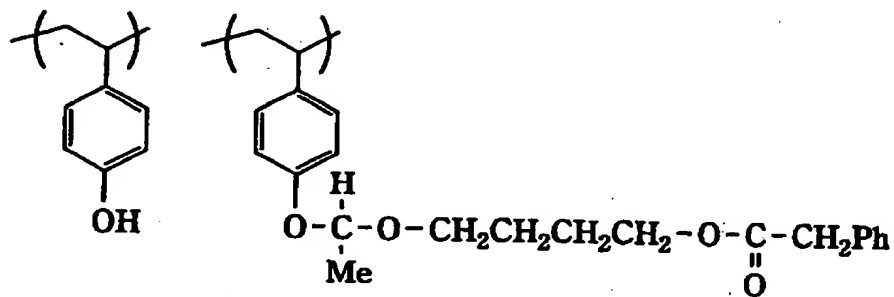
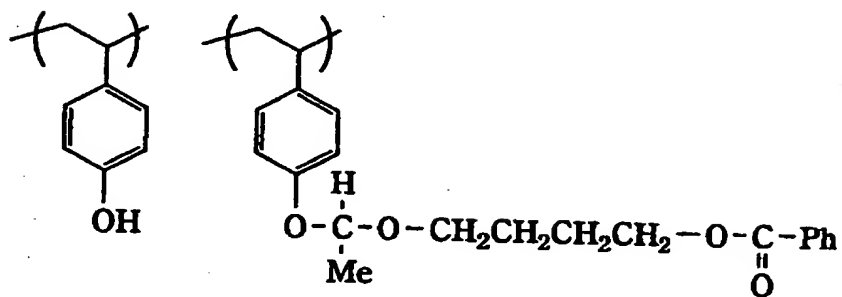
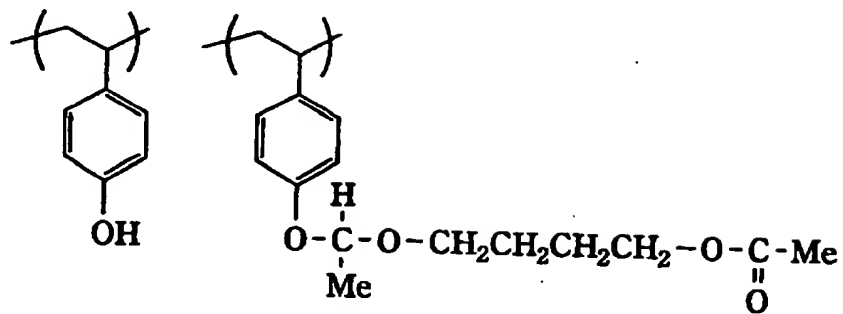
【0 0 3 1】

【化 1 1】



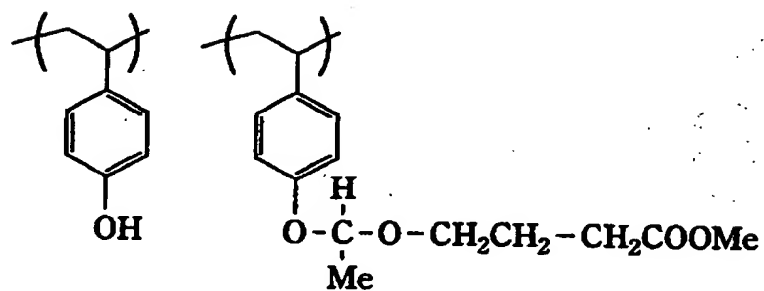
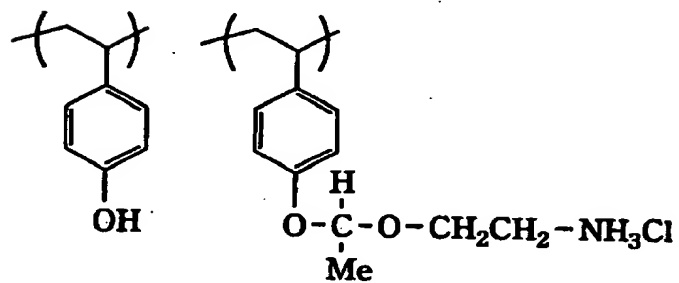
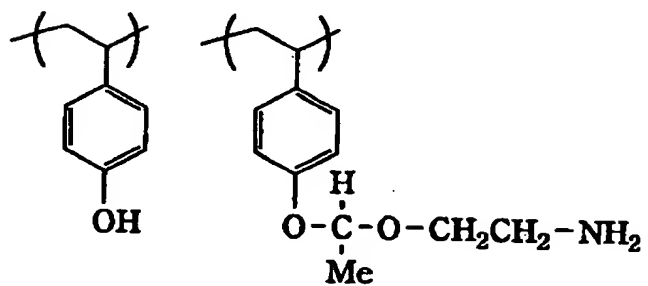
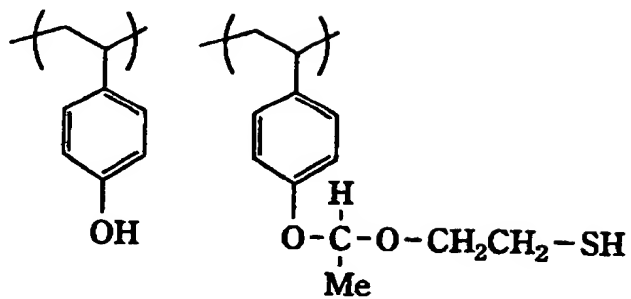
【0 0 3 2】

【化 12】



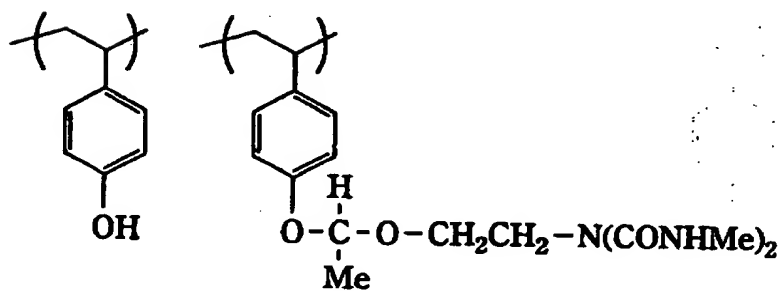
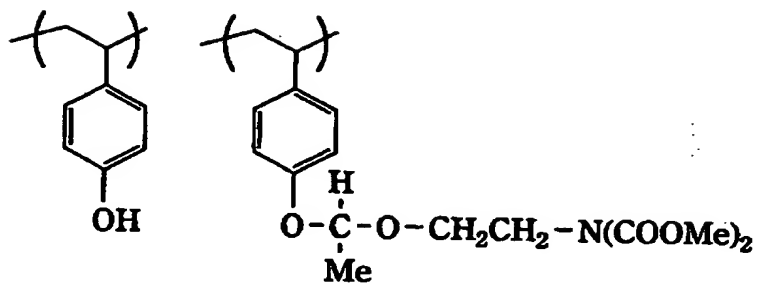
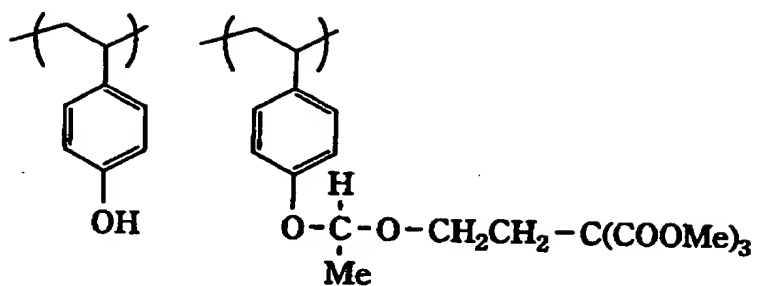
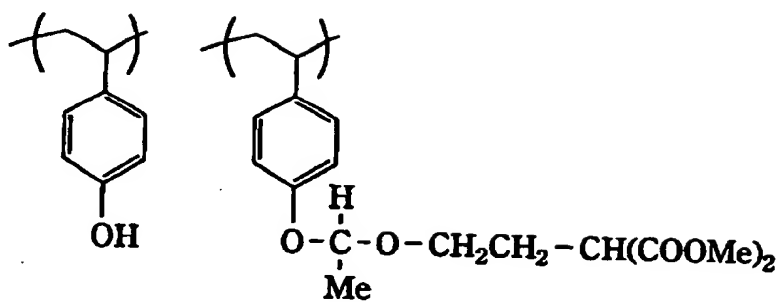
【0033】

【化 1 3】



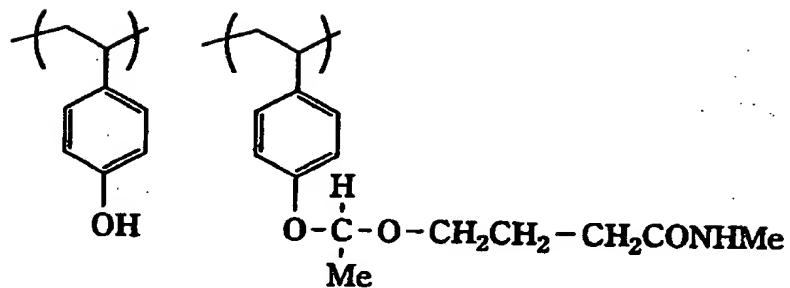
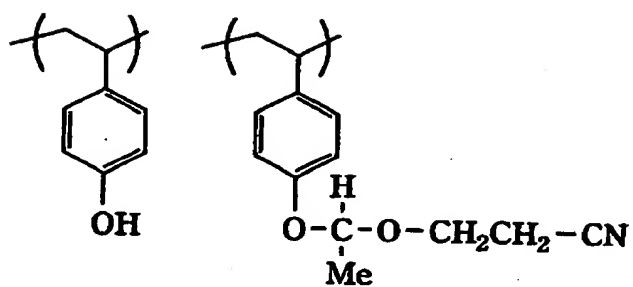
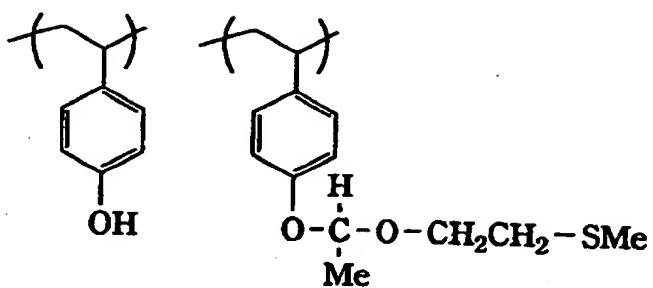
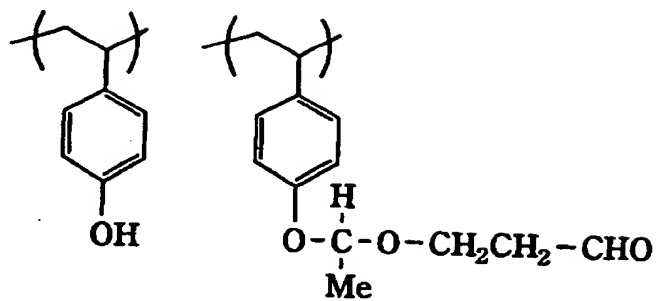
【0 0 3 4】

【化 1 4】



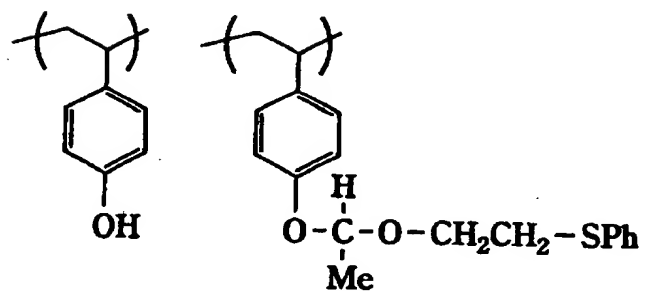
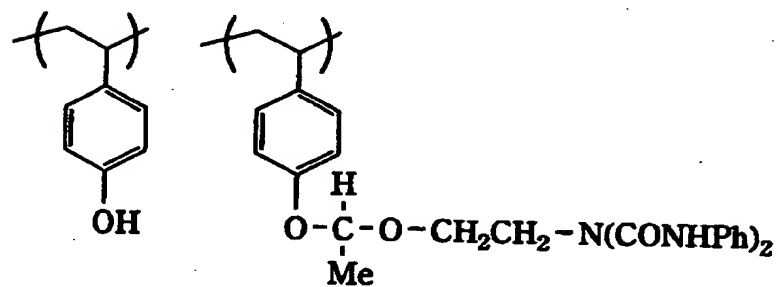
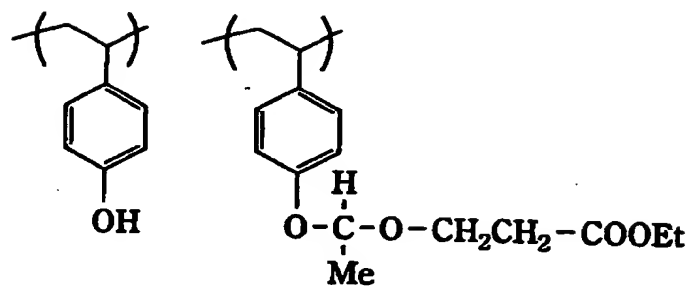
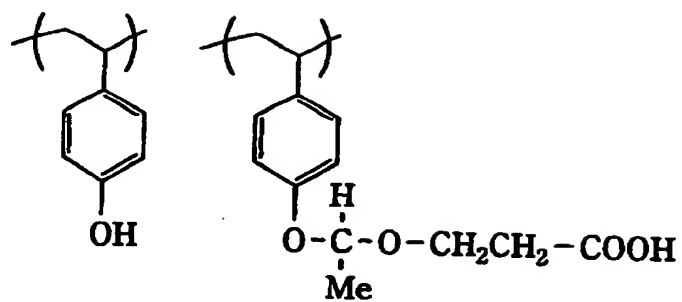
【0 0 3 5】

【化 1 5】



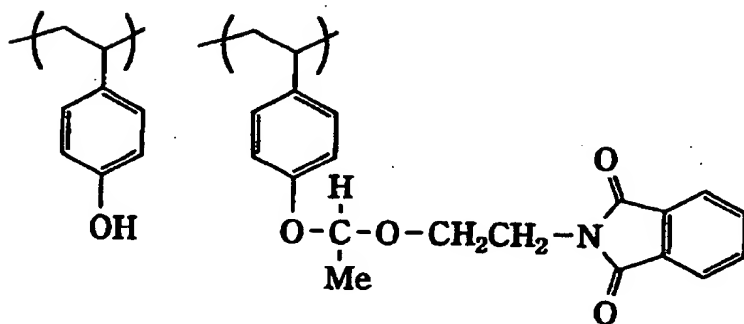
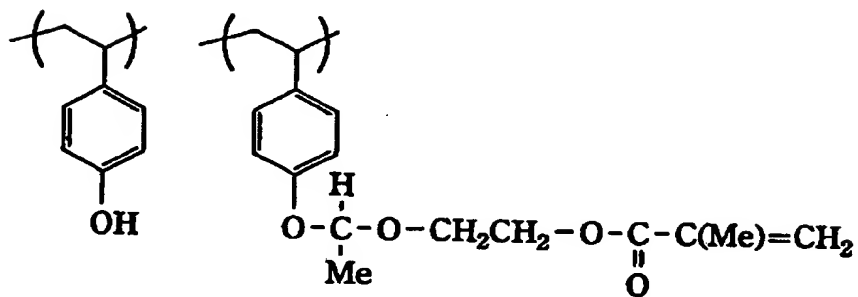
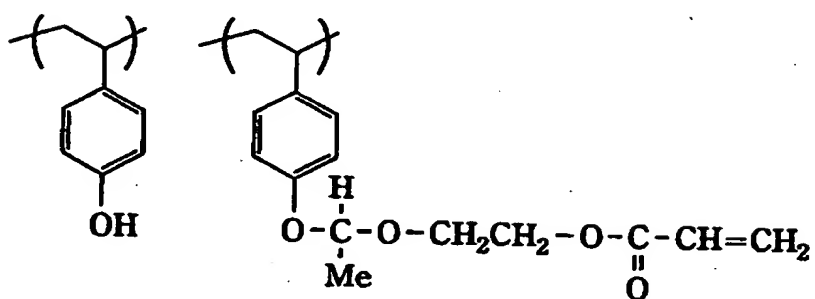
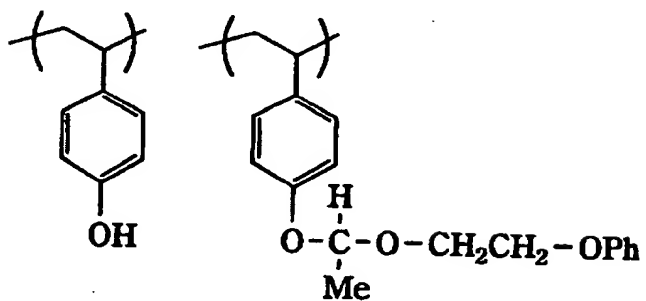
【0 0 3 6】

【化 1 6】



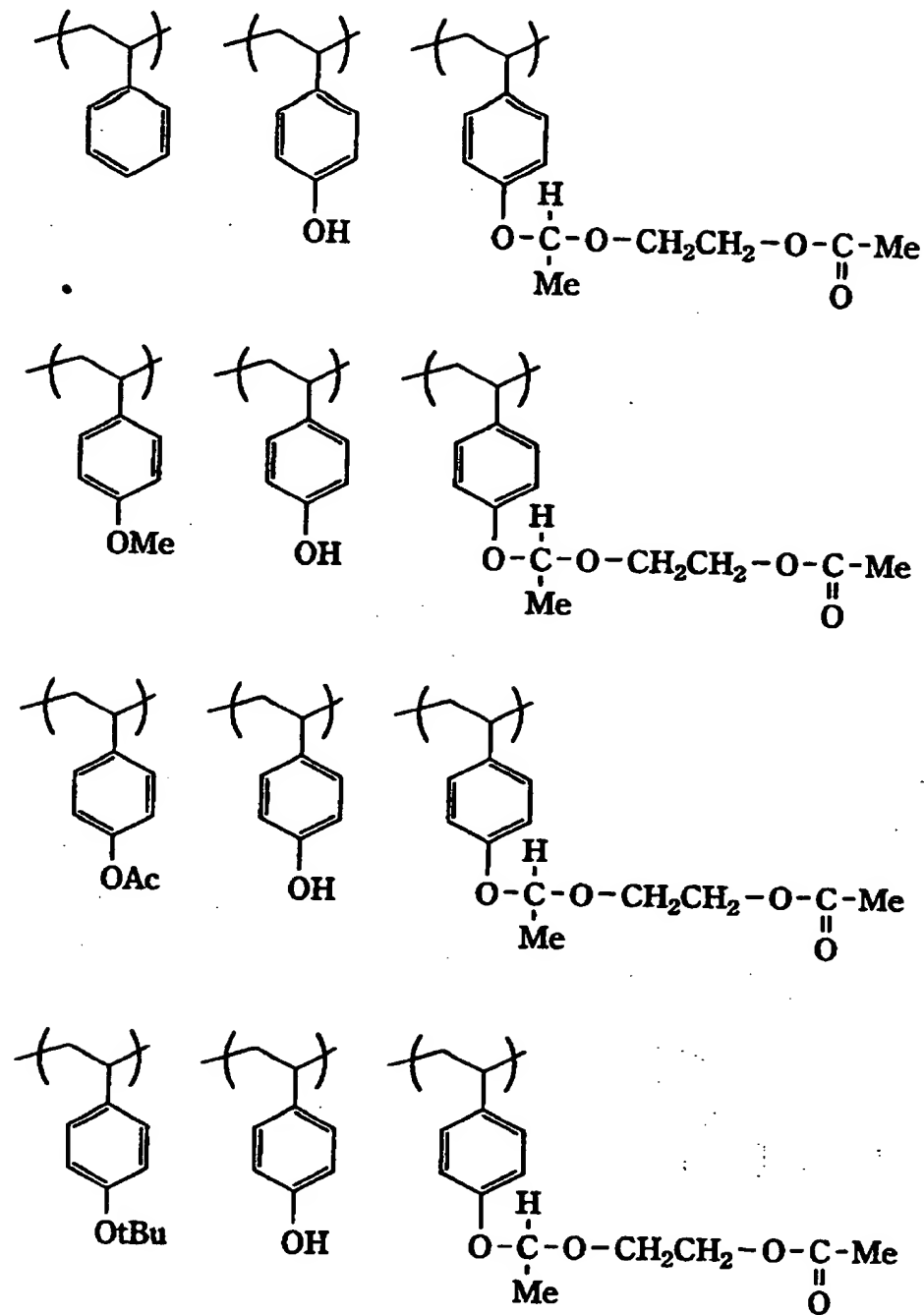
【0 0 3 7】

【化 17】



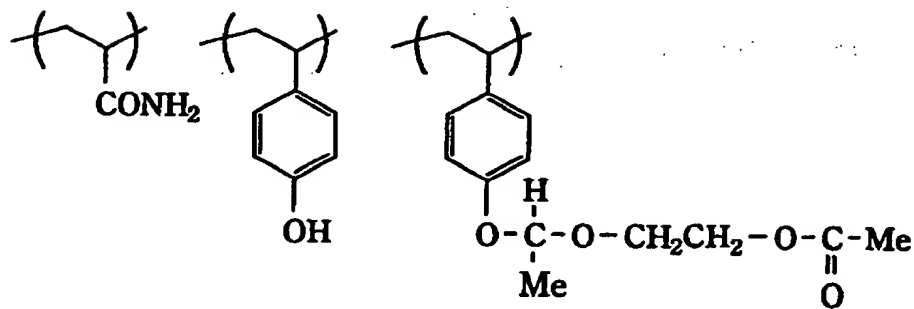
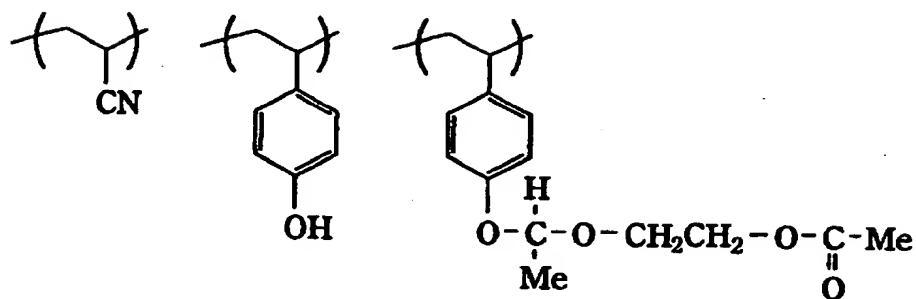
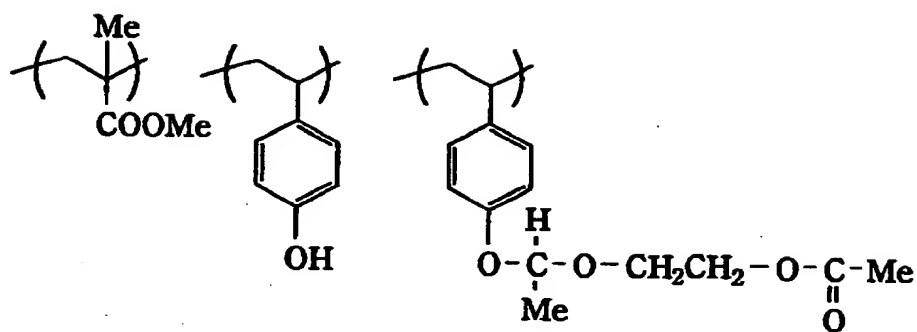
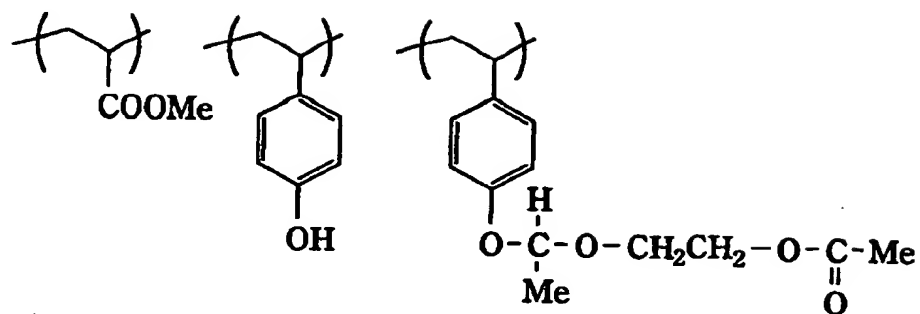
【0038】

【化 18】



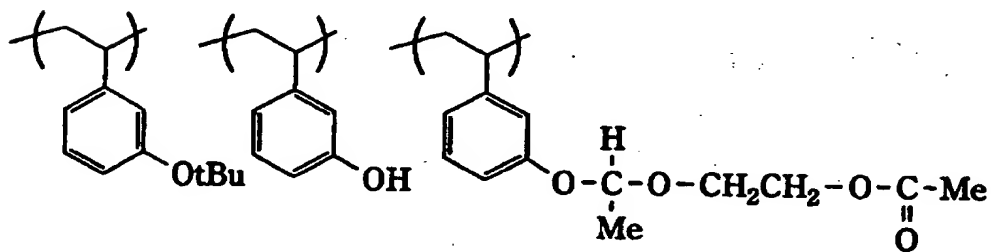
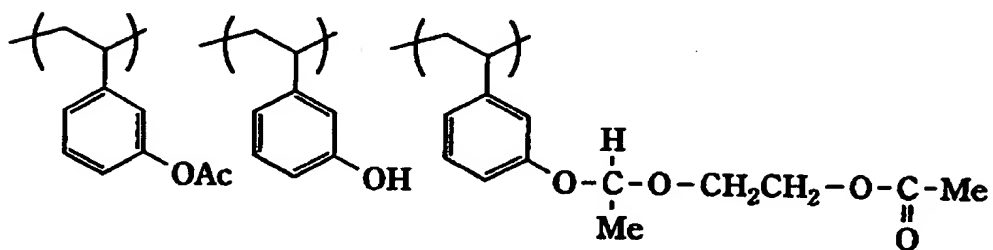
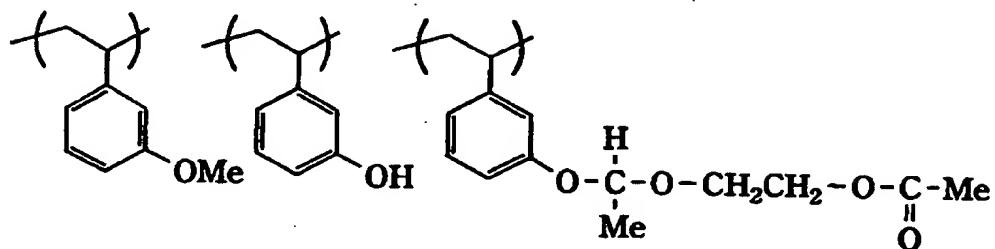
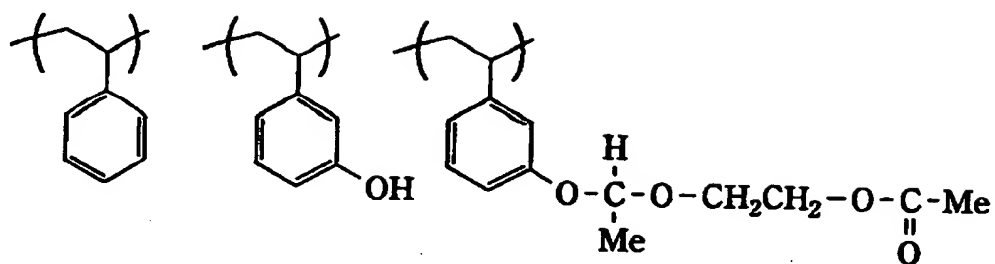
【0039】

【化 1 9】



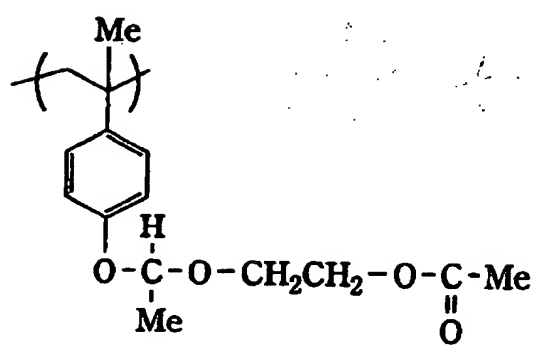
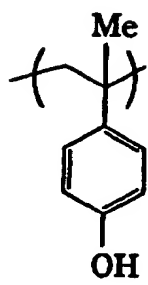
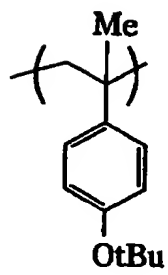
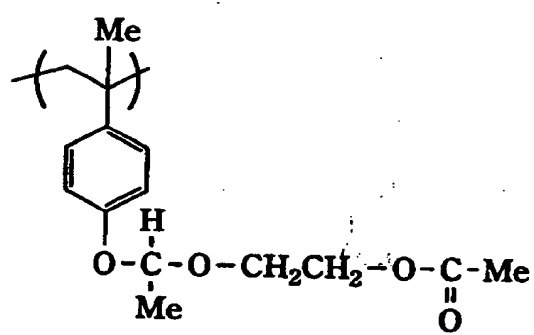
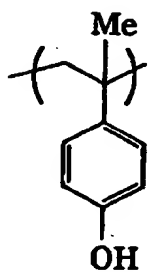
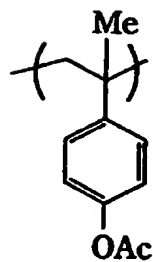
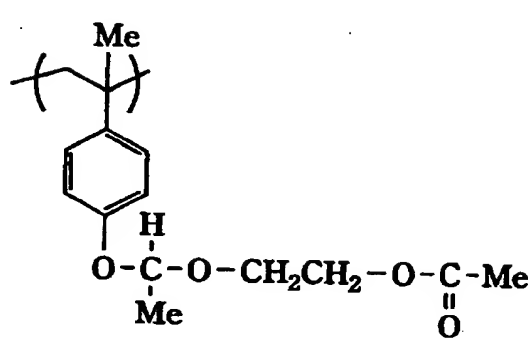
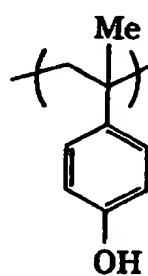
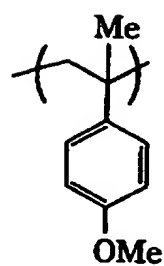
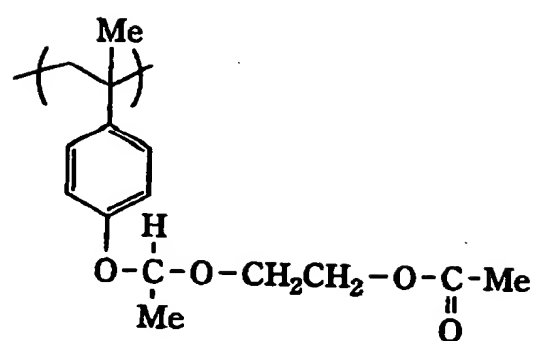
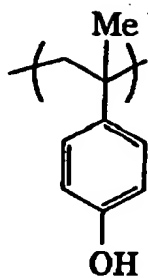
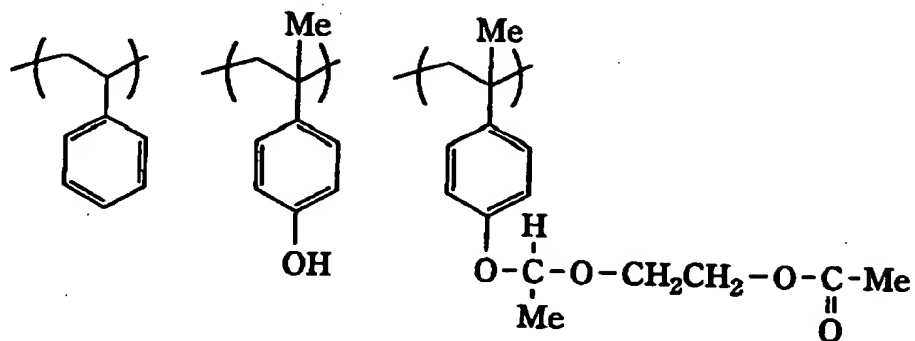
【0 0 4 0】

【化 20】



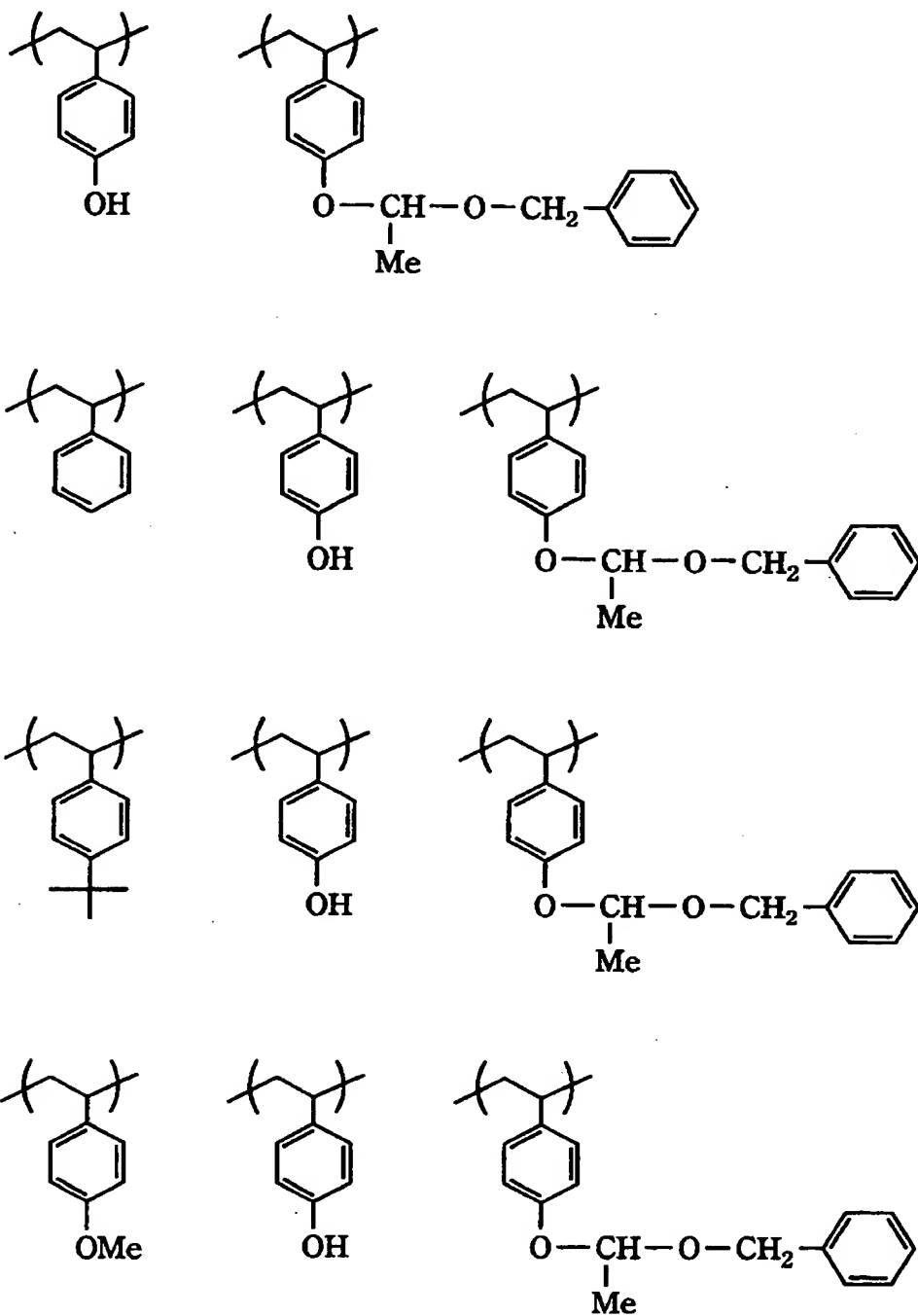
【0041】

【化 2 1】



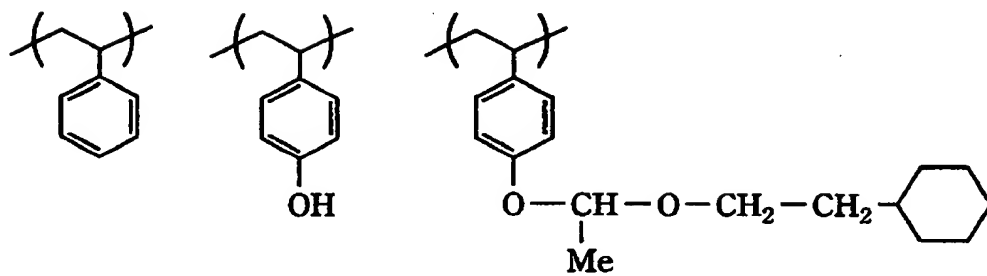
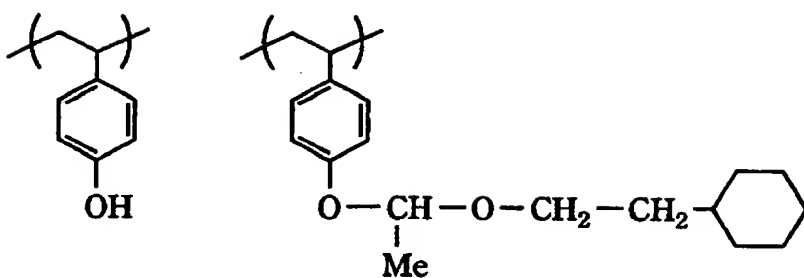
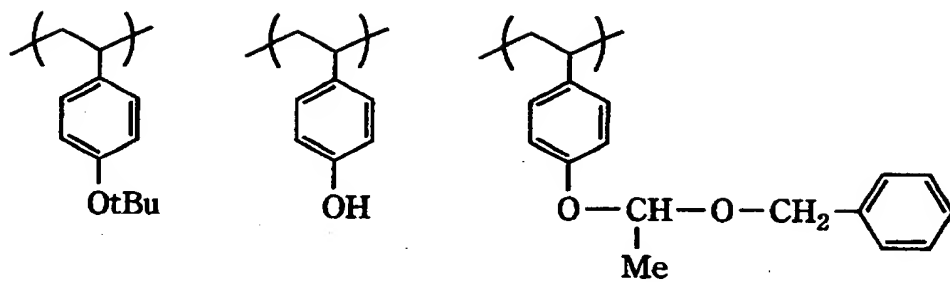
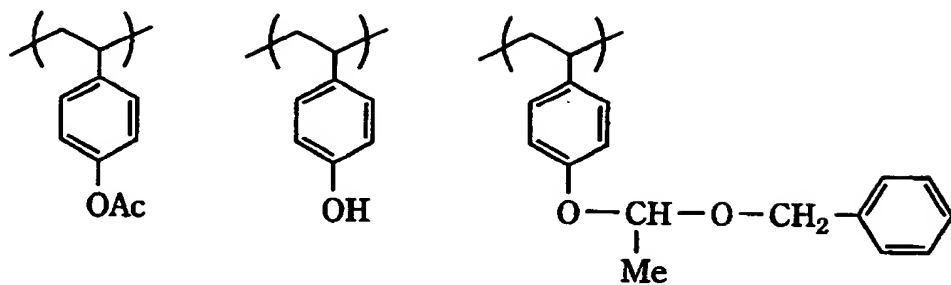
【0042】

【化 2 2】



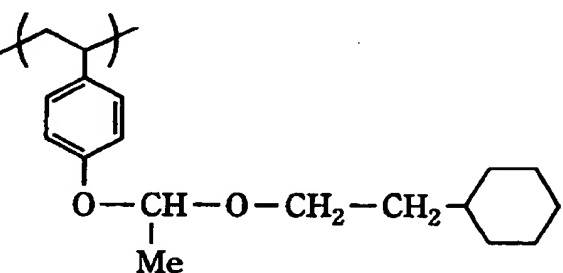
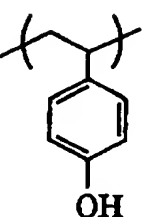
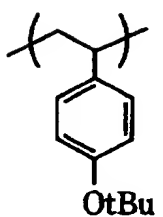
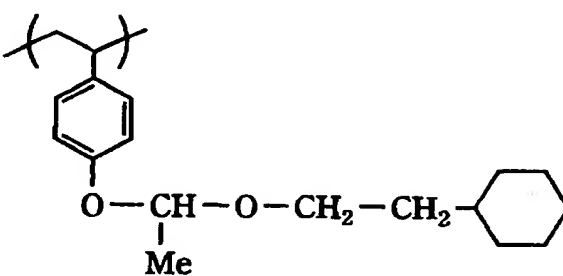
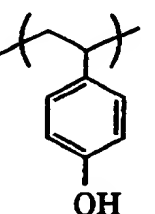
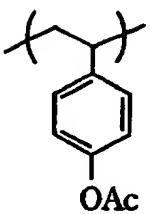
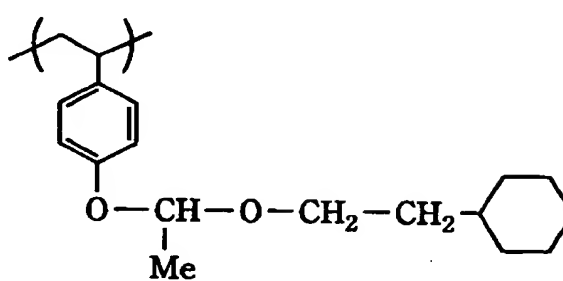
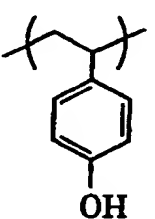
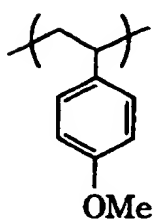
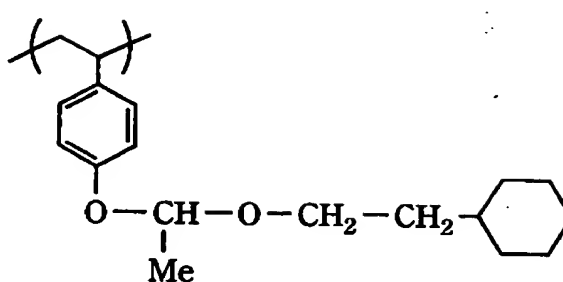
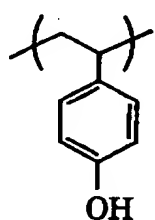
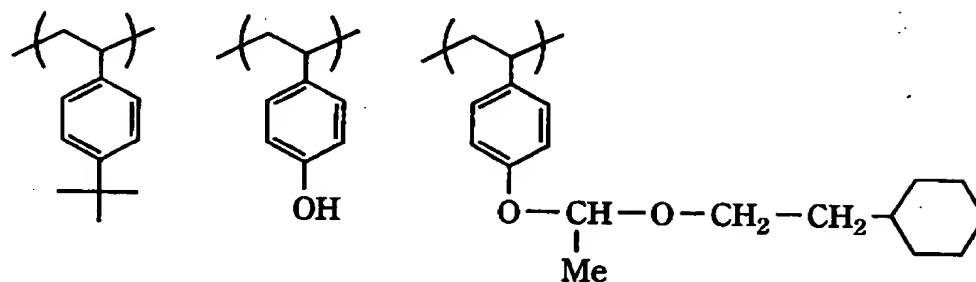
【0043】

【化 23】



【0044】

【化 24】



【0045】

本発明の組成物には、フェノール水酸基が一般式（I）で表される保護基で保護された上記樹脂が含有される。一般式（I）で表される保護基による保護率は、樹脂中の全フェノール性水酸基に対して好ましくは5～45モル%であり、よ

り好ましくは10～30モル%である。

本発明の組成物において、酸分解性樹脂(a)の総使用量は、組成物の全重量(溶剤を除く)を基準として10～99.9重量%が好ましく、より好ましくは50～99.5重量%、さらに好ましくは70～99.0重量%である。

【0046】

本発明の組成物は、例えば一般式(I)で表される保護基で例示される酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂を含有することができ、これにより感度が向上する。酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂(以下単に「アルカリ可溶性樹脂」という)としては、ノボラック樹脂、ノボラック樹脂の誘導体；ポリ(p-ヒドロキシスチレン)、p/m-ヒドロキシスチレン共重合体、p/o-ヒドロキシスチレン共重合体、p-ヒドロキシスチレン-スチレン共重合体等のp-ヒドロキシスチレンユニットを含有する共重合体；4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン樹脂、4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルスチレン樹脂等のアルキル置換ヒドロキシスチレン樹脂；これらの樹脂のOH部のアルキル化物又はアセチル化物が好ましく挙げられる。

【0047】

更に上記樹脂のフェノール核の一部(全フェノール核の30mol%以下)が水素添加されている樹脂は、樹脂の透明性が向上し、感度、解像力、良好なプロファイル形成の点で好ましい。そのような樹脂として、部分水素化ノボラック樹脂、部分水素化ポリヒドロキシスチレン等が挙げられる。

【0048】

本発明の組成物に含有させることができるその他のアルカリ可溶性樹脂として、アセトン-ピロガロール樹脂、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、ポリヒドロキシスチレンの一部O-アルキル化物もしくはO-アシル化物、スチレン-無水マレイン酸共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、スチレン-ポリヒドロキシスチレン共重合体等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0049】

本発明に用いられる特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、ノボラック樹脂、p

ーヒドロキシスチレンユニットを含有するアルカリ可溶性樹脂（好ましくはポリ（*p*-ヒドロキシスチレン）、*p*/*m*-ヒドロキシスチレン共重合体、*p*/*o*-ヒドロキシスチレン共重合体、*p*-ヒドロキシスチレンースチレン共重合体）、4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン樹脂、4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルスチレン樹脂のようなアルキル置換ヒドロキシスチレン樹脂、上記樹脂のOH部のアルキル化物又はアセチル化物、ポリヒドロキシスチレン樹脂、部分水素化ノボラック樹脂、部分水素化ポリヒドロキシスチレン樹脂である。

【0050】

本発明において、ポリヒドロキシスチレンとは、*p*-ヒドロキシスチレンモノマー、*m*-ヒドロキシスチレンモノマー、*o*-ヒドロキシスチレンモノマー又はそれらのオルソ位が炭素数1~4のアルキル置換されたヒドロキシスチレンモノマーの中から選ばれた少なくとも一種以上モノマーを重合して得られたポリマーを示す。

【0051】

上記ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0052】

所定のモノマーとしては、フェノール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-クレゾール等のクレゾール類、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、2, 3-キシレノール等のキシレノール類、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-エチルフェノール、*p*-*t*-ブチルフェノール、*p*-オクチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、*p*-メトキシフェノール、*m*-メトキシフェノール、3, 5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、*m*-エトキシフェノール、*p*-エトキシフェノール、*m*-プロポキシフェノール、*p*-プロポキシフェノール、*m*-ブトキシフェノール、*p*-ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくはは

2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0053】

アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*o*-ニトロベンズアルデヒド、*m*-ニトロベンズアルデヒド、*p*-ニトロベンズアルデヒド、*o*-メチルベンズアルデヒド、*m*-メチルベンズアルデヒド、*p*-メチルベンズアルデヒド、*p*-エチルベンズアルデヒド、*p*-*n*-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール及びこれらのアセタール体等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。

【0054】

これらのアルデヒド類は、単独でもしくは2種類以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。

酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂の含有量としては、該樹脂と酸分解性基含有樹脂との合計に対して、50重量%以下、好ましくは30重量%以下、更に好ましくは20重量%以下である。

【0055】

(b) 光酸発生剤

本発明において、光酸発生剤としては、(b-1) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生し、前記酸分解性基の分解反応に寄与する化合物〔(b-1) 光酸発生剤ともいう〕のうち少なくとも1種、と(b-2) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生し、前記酸分解性基の分解反応に寄与しない化合物〔(b-2) 光酸発生剤ともいう〕のうち少なくとも1種とを用いる。

【0056】

本発明において、「分解反応に寄与する」とは、各成分を含有した組成物膜を形成させ、そこに活性光線又は放射線を照射した時に、光酸発生剤より生じた酸

がアルカリ可溶性樹脂のアルカリ可溶性基を保護している保護基（上記アセタール構造）を分解し、該組成物膜の現像液に対する溶解速度を著しく増加させる作用のことをいう。

本発明において、「分解反応に寄与しない」とは、各成分を含有した組成物膜を形成させ、そこに活性光線又は放射線を照射した時に、光酸発生剤より生じた酸がアルカリ可溶性樹脂のアルカリ可溶性基を保護している保護基（上記アセタール構造）を分解せず、該組成物膜の現像液に対する溶解速度を変化させない作用のことをいう。

【 0 0 5 7 】

（b-1）光酸発生剤としては、上記特定のアセタール構造を分解させることが可能な酸を発生させる化合物であり、具体的には下記に詳述するような化合物が挙げられる。

（b-1）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえば S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387(1974)、T. S. Bal e t al, *Polymer*, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et a l, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、同339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514 号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J* . 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al., *J. Org. Chem.*, 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789(1984)、J. V . Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279(1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号

、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26(1986)、T. P. Gill et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007(1980)、D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化物、S. Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24)2205(1973)、D. H. R. Barton et al, *J. Chem Soc.*, 3571(1965)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, *J. Imaging Technol.*, 11(4), 191(1985)、H. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532(1972)、S. Hayase et al, *Macromolecules*, 18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al, *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, 130(6)、F. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のO-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, *Polymer Preprints Japan*, 35(8)、G. Berner et al, *J. Rad. Curing*, 13(4)、W. J. Mijs et al, *Coating Technol.*, 55(697), 45(1983)、Akzo、H. Adachi et al, *Polymer Preprints, Japan*, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4

,431,774 号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【 0 0 5 8 】

また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【 0 0 5 9 】

さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)4555(1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

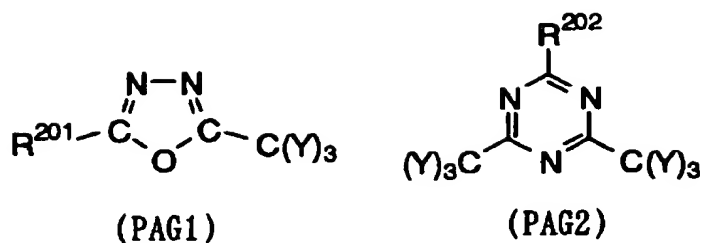
【 0 0 6 0 】

上記 (b-1) 活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG 1) で表されるオキサゾール誘導体又は一般式 (PAG 2) で表される S-トリアジン誘導体。

【 0 0 6 1 】

【化 25】



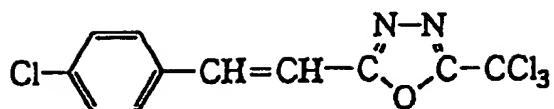
【0062】

式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-\text{C}(\text{Y})_3$ を示す。
Yは塩素原子又は臭素原子を示す。

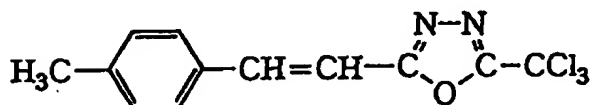
具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0063】

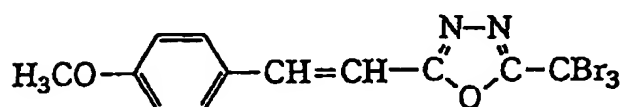
【化 2 6】



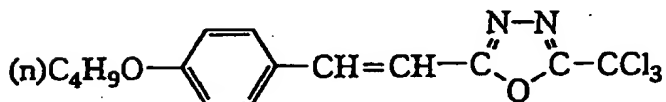
(PAG1-1)



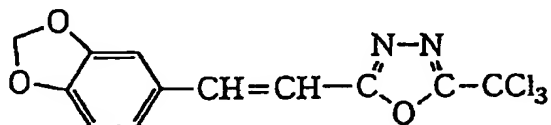
(PAG1-2)



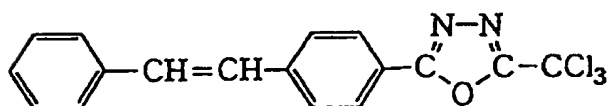
(PAG1-3)



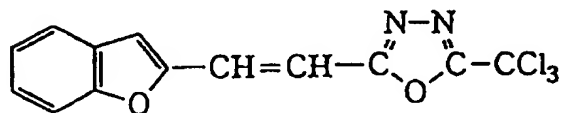
(PAG1-4)



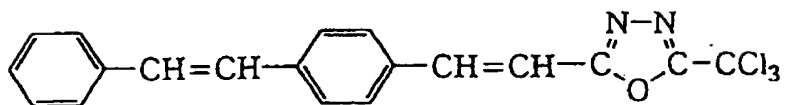
(PAG1-5)



(PAG1-6)



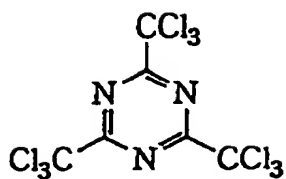
(PAG1-7)



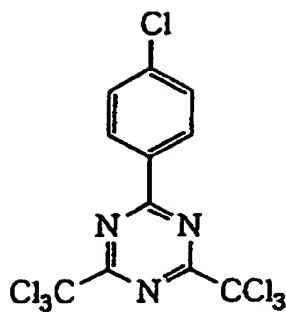
(PAG1-8)

【0 0 6 4】

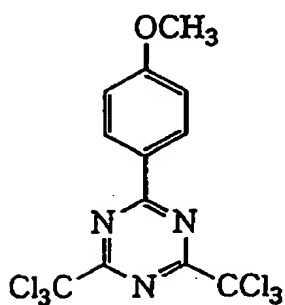
【化 27】



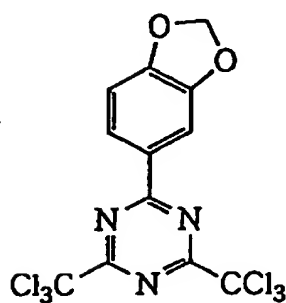
(PAG2-1)



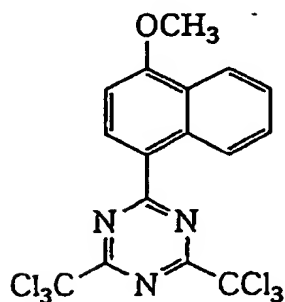
(PAG2-2)



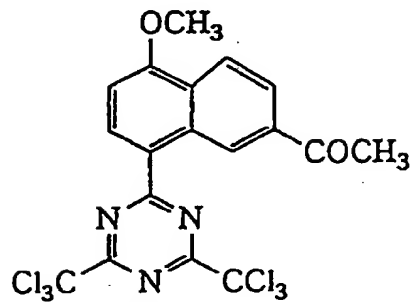
(PAG2-3)



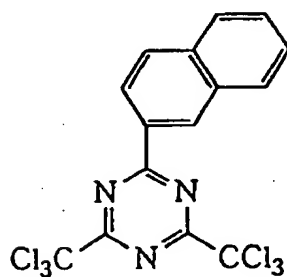
(PAG2-4)



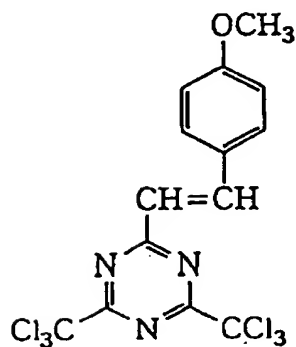
(PAG2-5)



(PAG2-6)



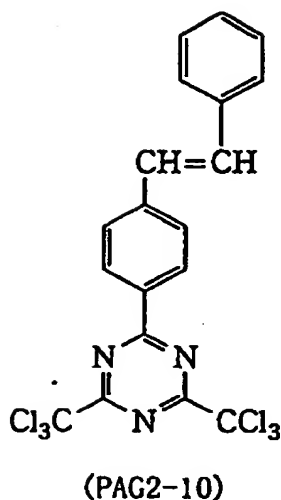
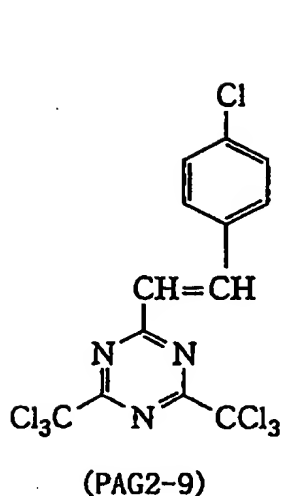
(PAG2-7)



(PAG2-8)

【0065】

【化 28】

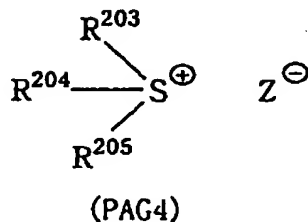
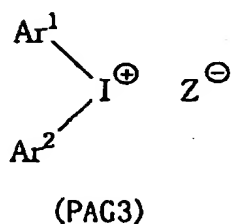


【0066】

(2) 下記的一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0067】

【化 29】



【0068】

ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立、に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

【0069】

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数 6～14 のアリール基、炭素数 1～8 のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基

に対しては炭素数 1～8 のアルコキシ基、炭素数 1～8 のアルキル基、シクロアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、メルカプト基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数 1～8 のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコシキカルボニル基である。

【0070】

Z⁻は対アニオンを示し、例えば BF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆²⁻、ClO₄⁻、置換していてもよいアルカンスルホン酸アニオン、置換していてもよいベンゼンスルホン酸アニオン、置換していてもよいナフタレンスルホン酸アニオン、置換していてもよいアントラセンスルホン酸アニオン、置換していてもよいカンファスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0071】

また R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵ のうちの 2 つ及び Ar¹、Ar² はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0072】

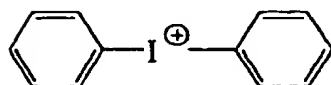
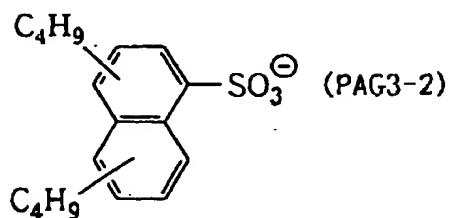
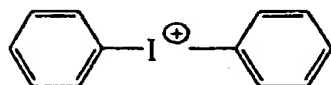
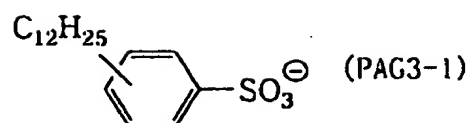
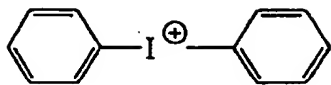
また、露光後加熱処理までの経時での性能変化 (T-T_{OP} 形成、線幅変化等) が少ないような光酸発生剤が好ましい。そのような光酸発生剤としては例えば、上記一般式 (PAG 3)、(PAG 4) において、Ar¹、Ar²、R²⁰³～R²⁰⁵ が置換あるいは未置換のアリール基を表し、Z⁻が、光の照射により酸として発生したときにレジスト膜中で拡散性が比較的小さいものである。具体的には、Z⁻が、分岐状又は環状の炭素数 8 個以上のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも 1 個有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 4～7 個のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも 2 個有するか、もしくは直鎖状又は分岐状の炭素数 1～3 個のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも 3 個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを示す。

【0073】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

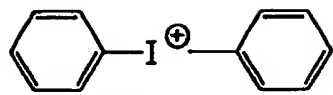
【0 0 7 4】

【化 3 0】

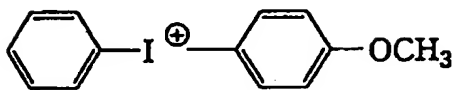
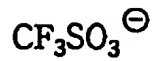


【0 0 7 5】

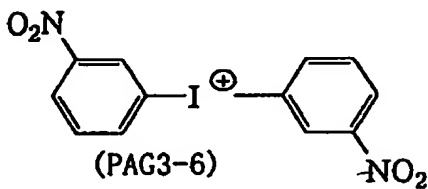
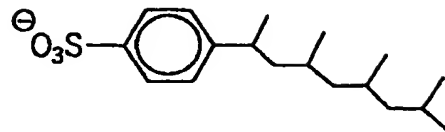
【化 31】



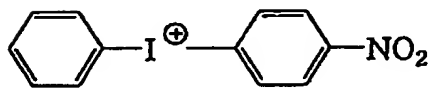
(PAG3-4)



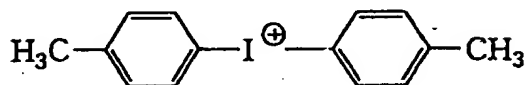
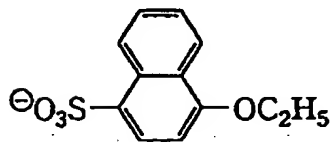
(PAG3-5)



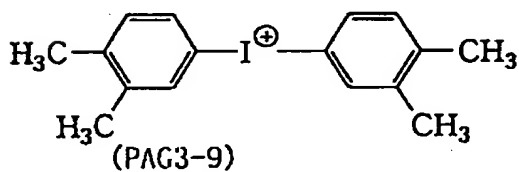
(PAG3-6)



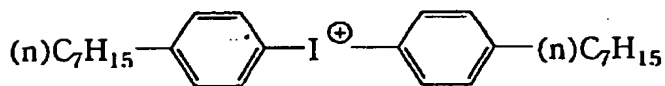
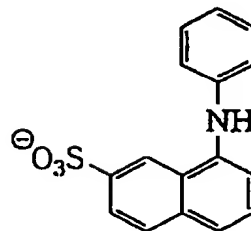
(PAG3-7)



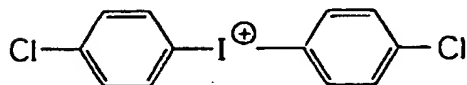
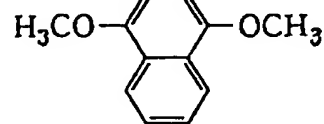
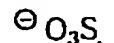
(PAG3-8)



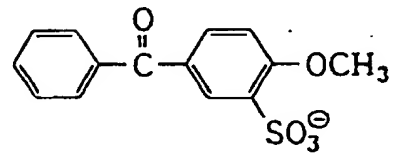
(PAG3-9)



(PAG3-10)

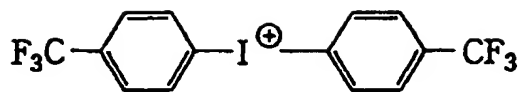


(PAG3-11)

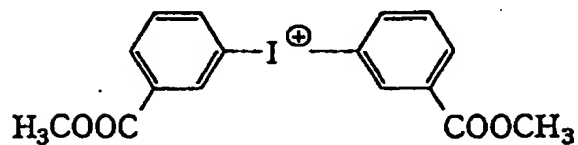
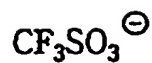


【0076】

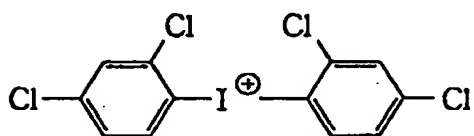
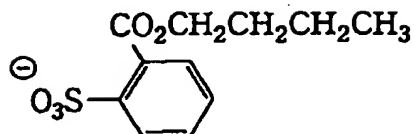
【化 3 2】



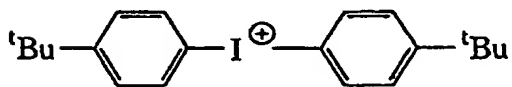
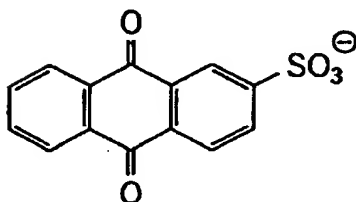
(PAG3-12)



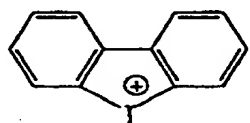
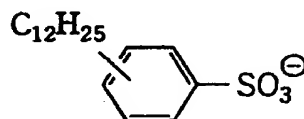
(PAG3-13)



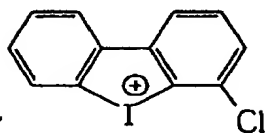
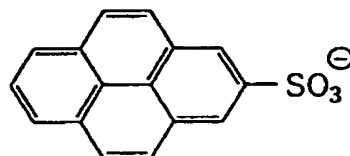
(PAG3-14)



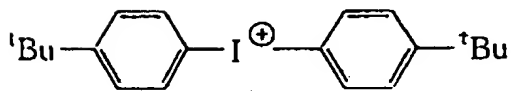
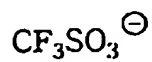
(PAG3-15)



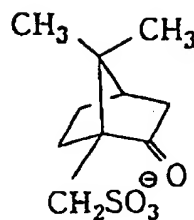
(PAG3-16)



(PAG3-17)

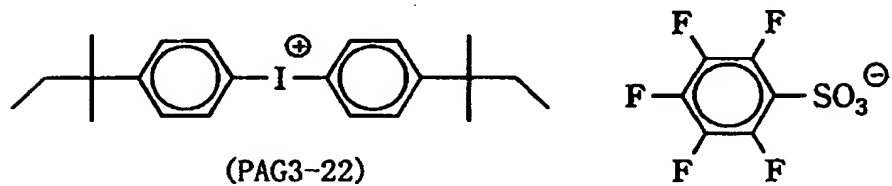
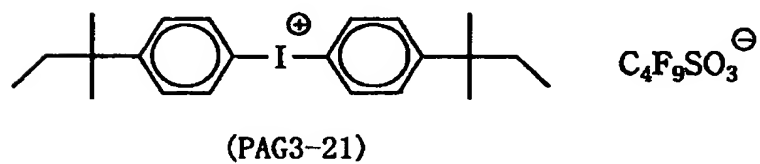
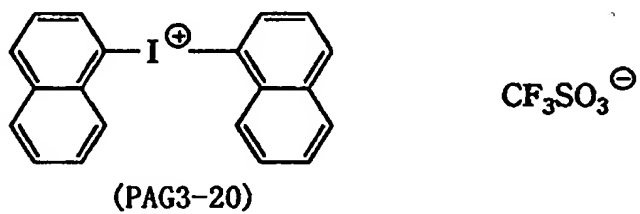
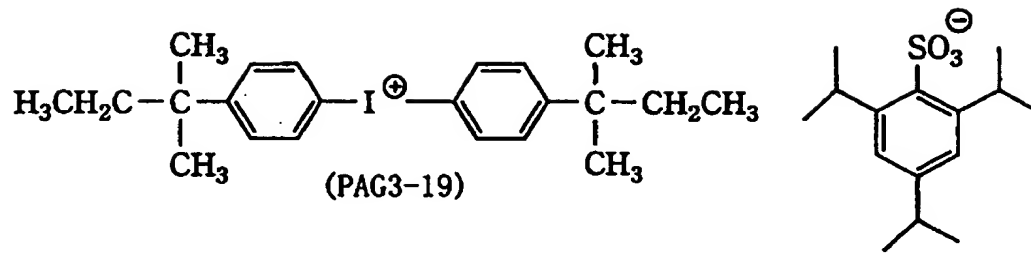


(PAG3-18)



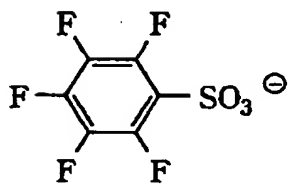
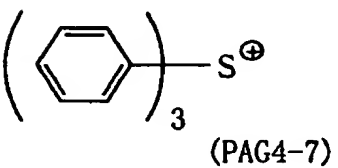
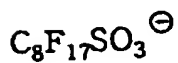
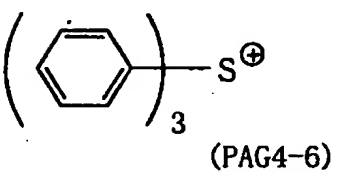
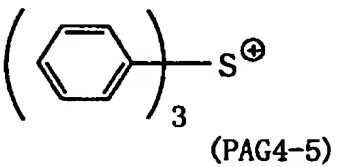
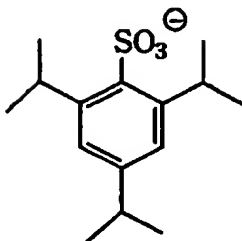
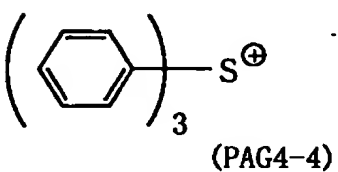
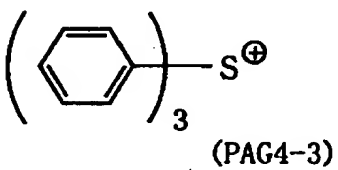
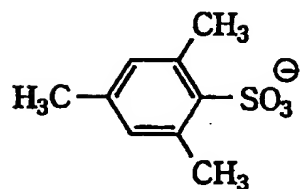
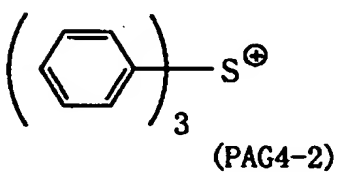
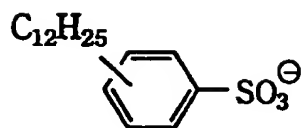
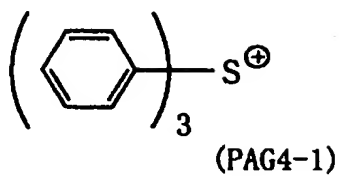
【0 0 7 7】

【化 3 3】



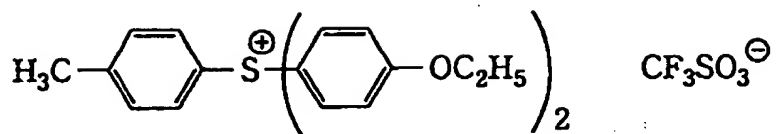
【0 0 7 8】

【化 3 4】

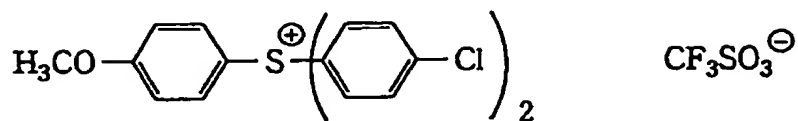


【 0 0 7 9 】

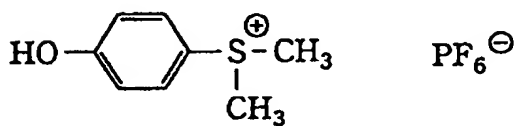
【化 3 5】



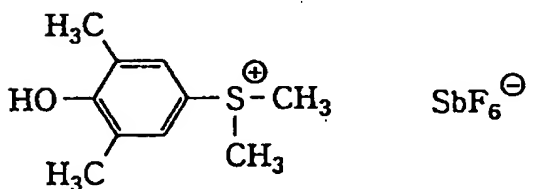
(PAG4-8)



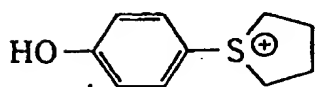
(PAG4-9)



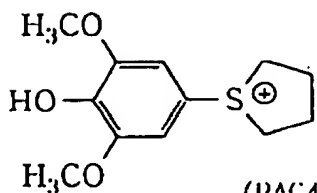
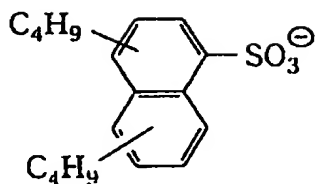
(PAG4-10)



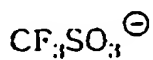
(PAG4-11)



(PAG4-12)

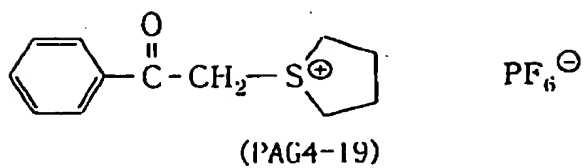
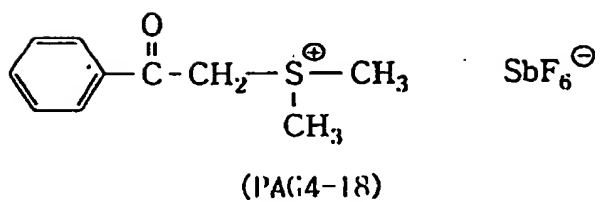
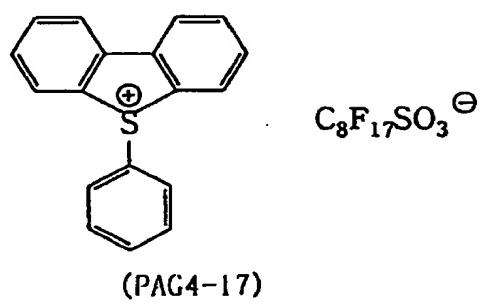
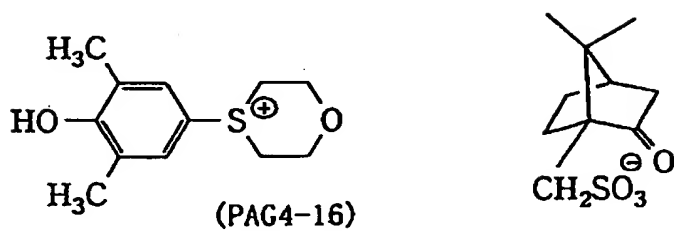
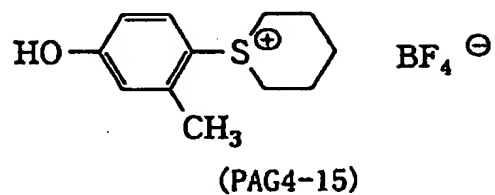
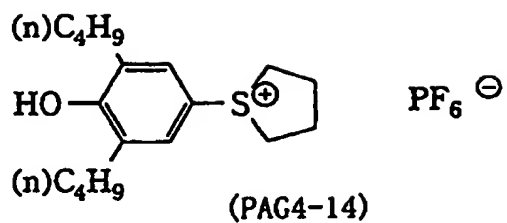


(PAG4-13)



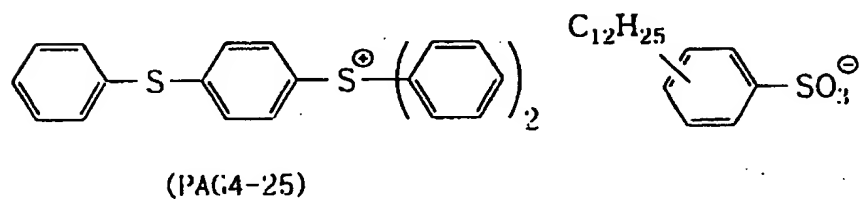
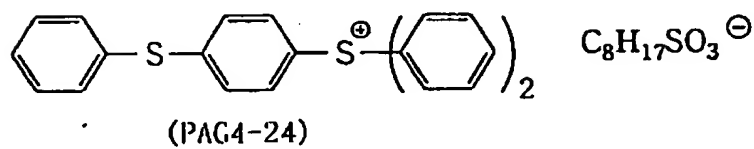
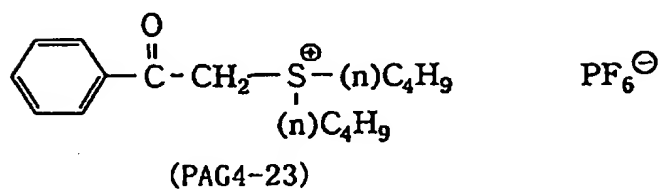
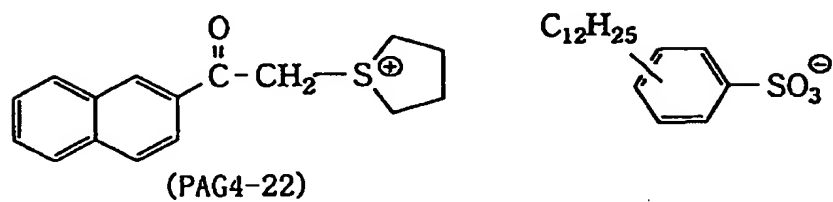
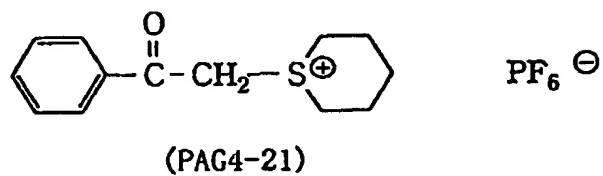
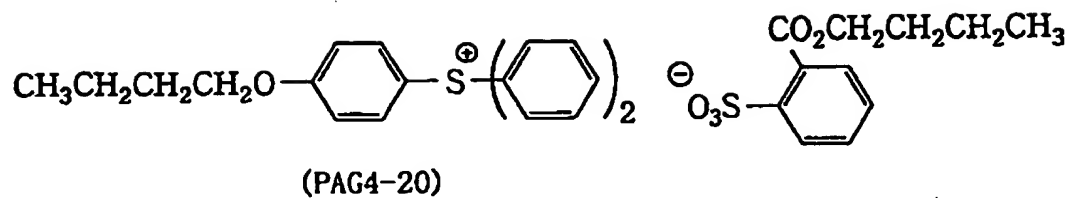
【 0 0 8 0 】

【化 36】



【0081】

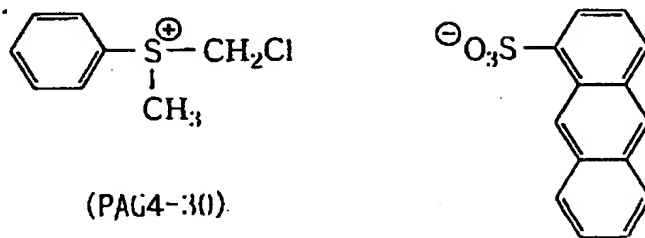
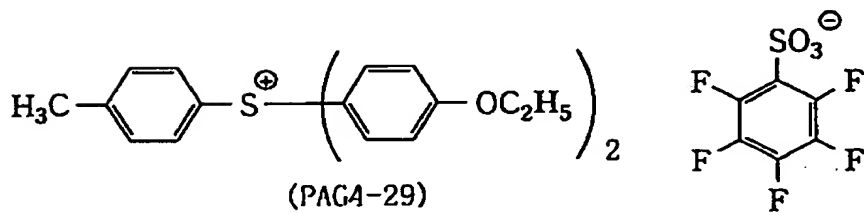
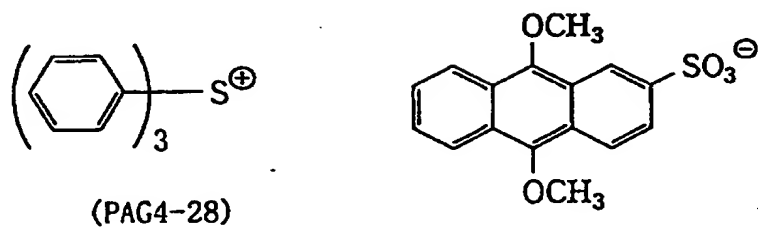
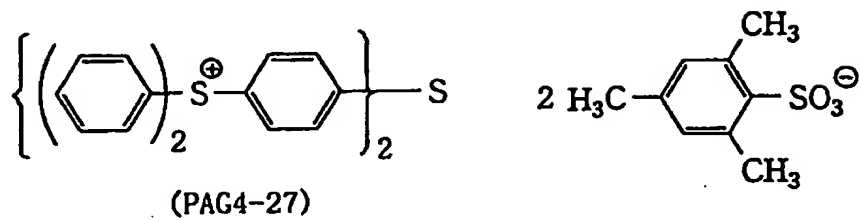
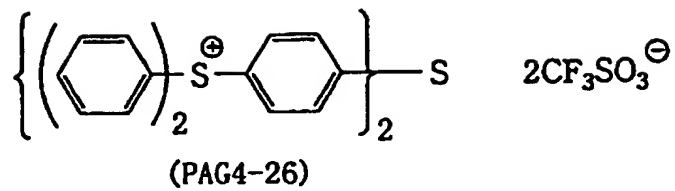
【化 3 7】



【 0 0 8 2 】

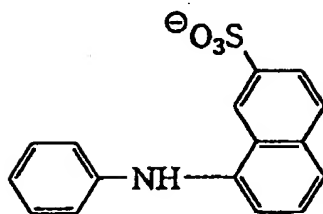
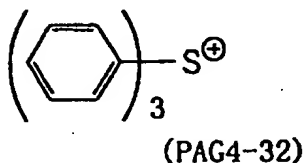
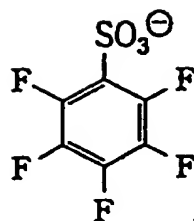
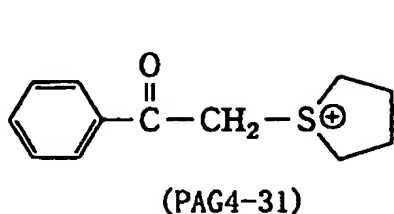
【化 3 8】

~



【0 0 8 3】

【化 39】



【0084】

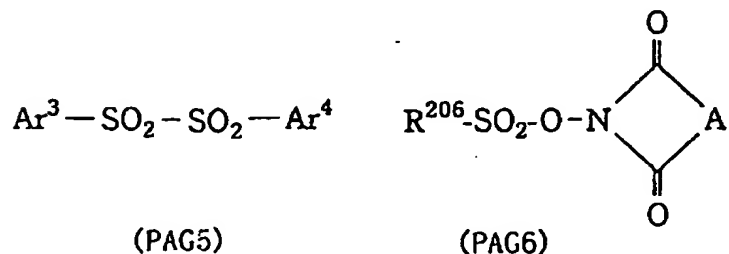
一般式 (PAG 3)、(PAG 4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J. W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145(1969)、A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532,(1970)、E. Goethas et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546,(1964)、H. M. Leicester, J. Ame. Chem. Soc., 51, 3587(1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677(1980)、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101331号等に記載の方法により合成することができる。

【0085】

(3) 下記一般式 (PAG 5) で表されるジスルホン誘導体又は一般式 (PAG 6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0086】

【化 40】



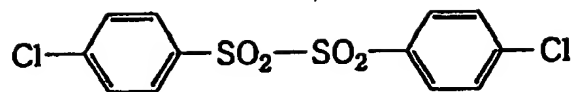
【 0 0 8 7 】

式中、 $A r^3$ 、 $A r^4$ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。 A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

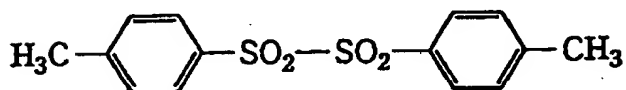
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 8 8 】

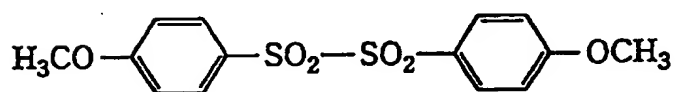
【化 4 1】



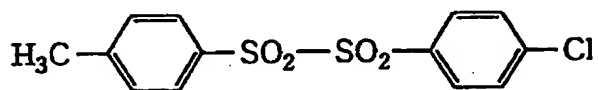
(PAG5-1)



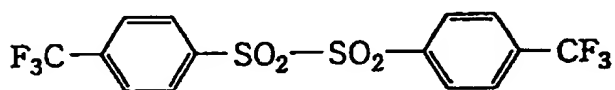
(PAG5-2)



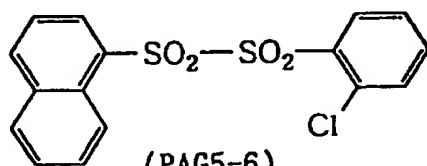
(PAG5-3)



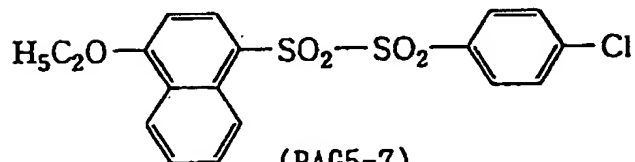
(PAG5-4)



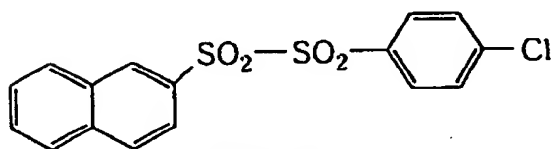
(PAG5-5)



(PAG5-6)



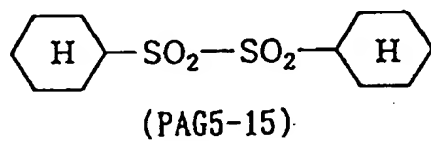
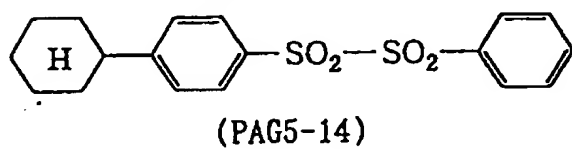
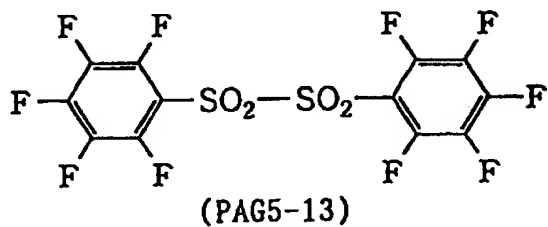
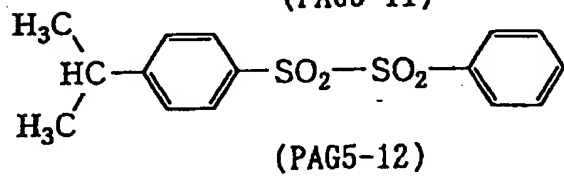
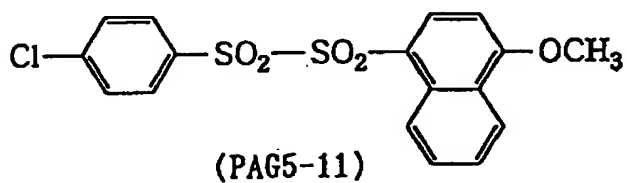
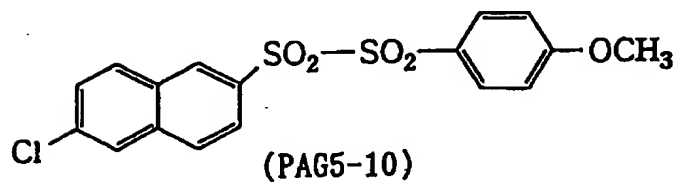
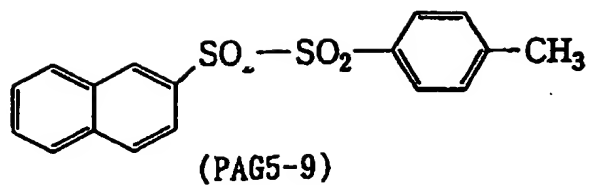
(PAG5-7)



(PAG5-8)

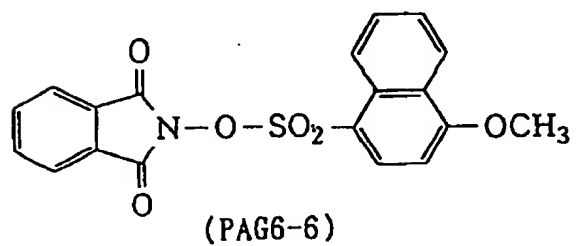
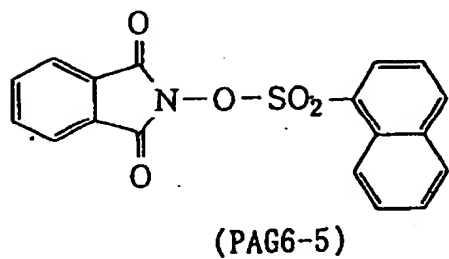
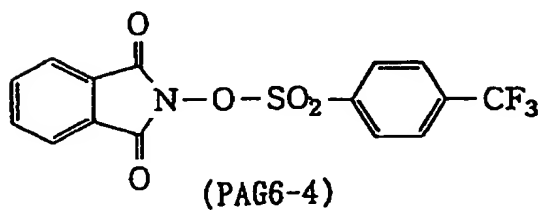
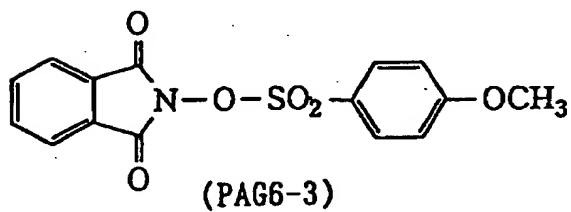
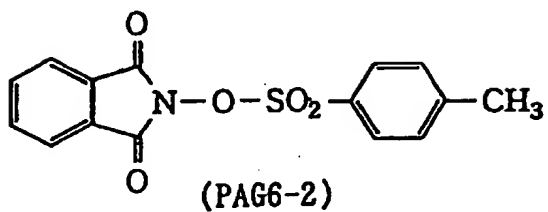
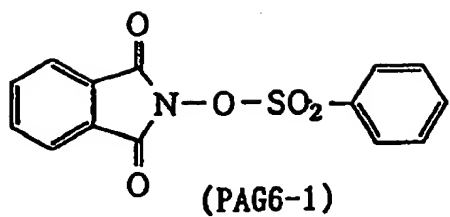
【0 0 8 9】

【化 4 2】



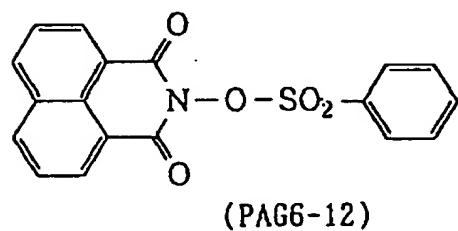
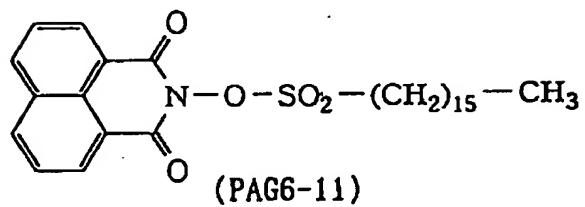
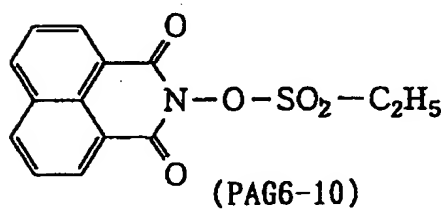
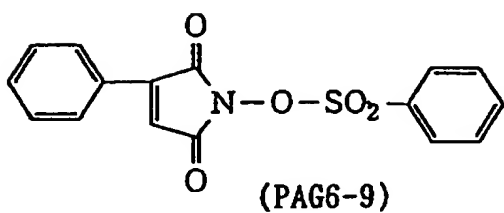
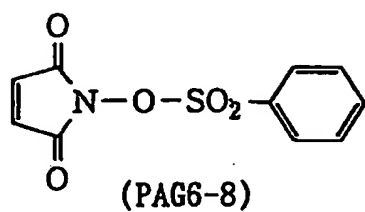
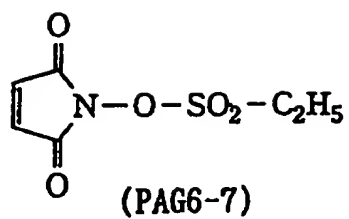
【0 0 9 0】

【化 4 3】



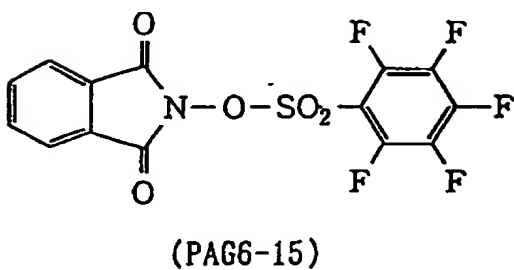
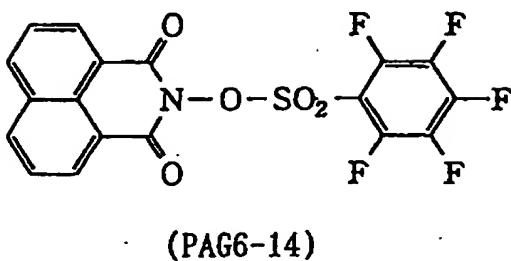
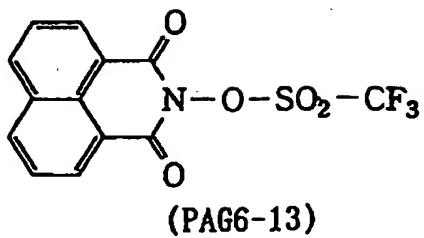
【 0 0 9 1 】

【 化 4 4 】



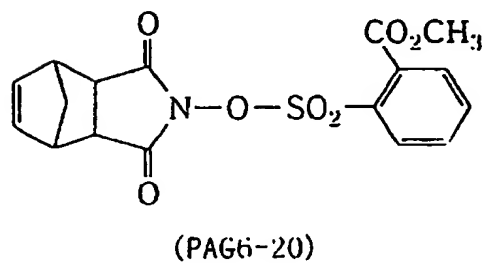
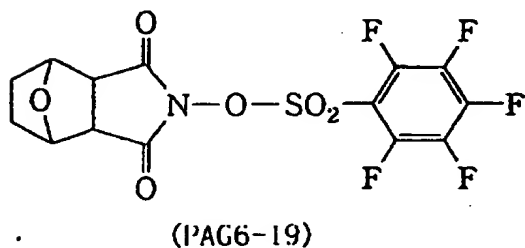
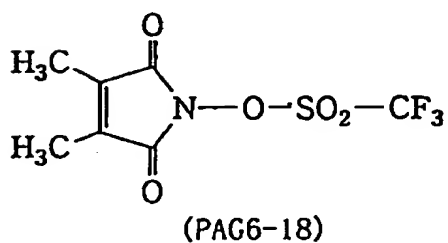
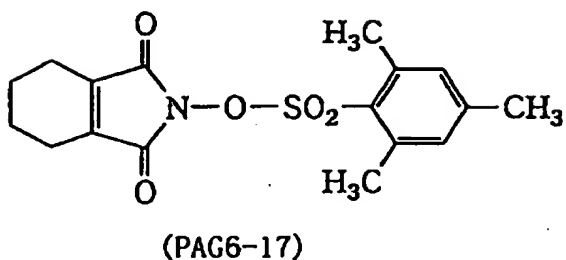
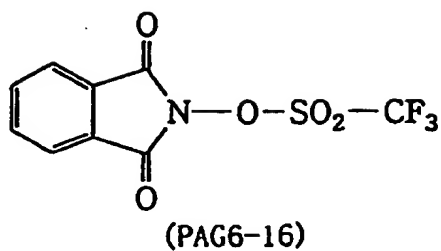
【 0 0 9 2 】

【化 4 5】



【0 0 9 3】

【化 46】

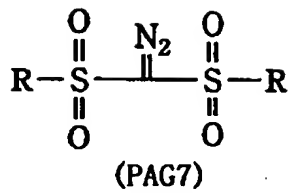


【0094】

(4) 下記一般式 (PAG 7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【0095】

【化 4 7】



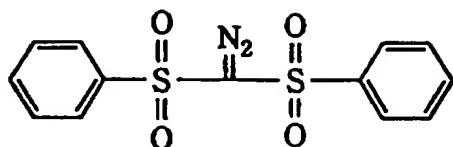
【0 0 9 6】

ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換してもよいアリアル基を表す。

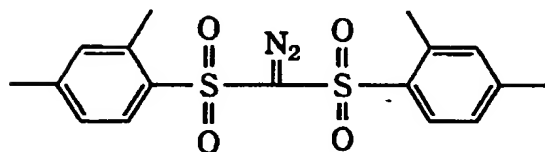
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0 0 9 7】

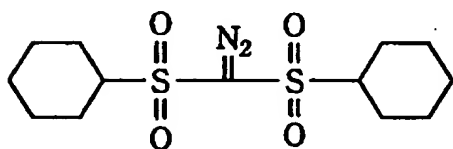
【化 48】



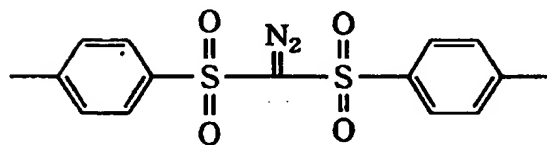
(PAG7-1)



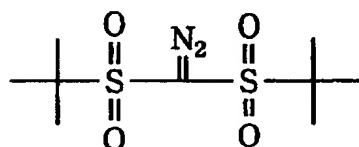
(PAG7-2)



(PAG7-3)



(PAG7-4)



(PAG7-5)

【0098】

本発明において、(b-1) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、オニウム塩、ジアゾジスルホンであることが好ましく、これらの中でもスルホン酸を発生する化合物が特に好ましい。2種以上を混合させてもよく、その場合、オニウム塩同士のような類似構造同士を混合させても、オニウム塩とジアゾジスルホン等異なる骨格の化合物を混合させてもよい。

【0099】

これらの(b-1) 活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化

合物の添加量は、本発明の組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として通常 0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～20重量%、更に好ましくは0.1～5重量%の範囲で使用される。

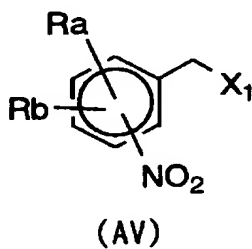
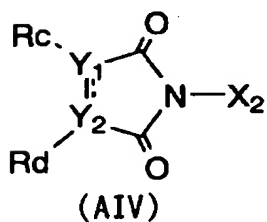
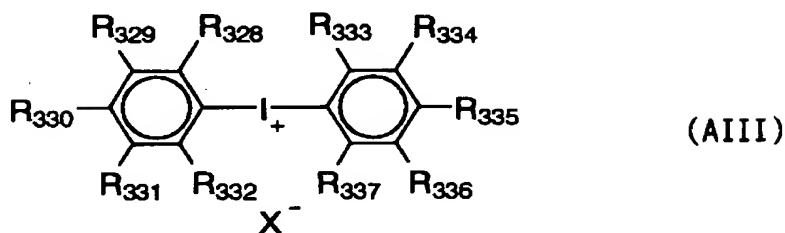
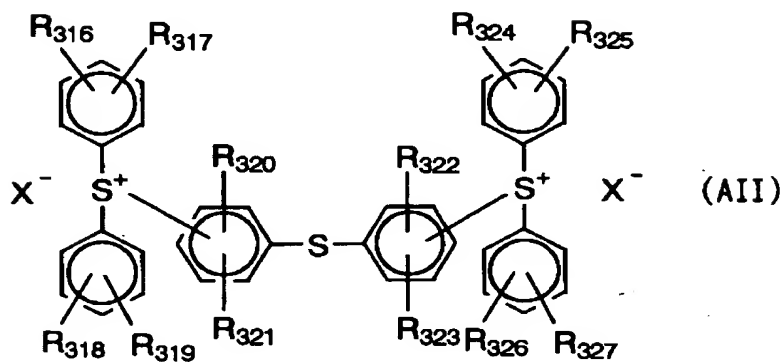
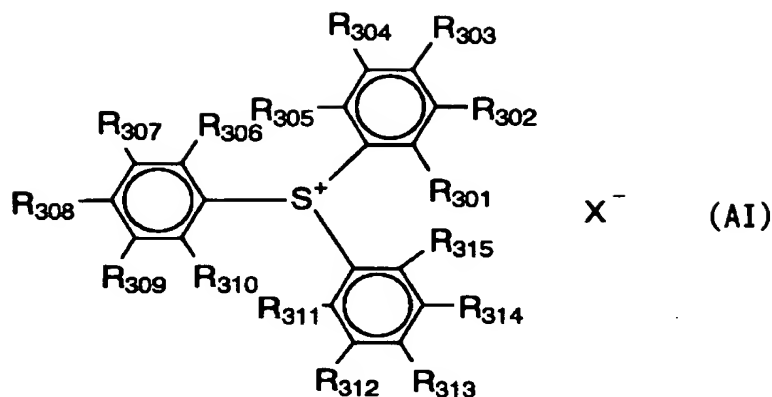
【0100】

本発明における（b-2）光酸発生剤としては、活性光線又は放射線の照射により酸は発生するが、上記酸分解性樹脂の分解に寄与しないものである。このような光酸発生剤としては、カルボン酸を発生する化合物が好ましい。このような光酸発生剤としては、カルボン酸のアニオンをカウンターアニオンとするヨードニウム塩あるいはスルホニウム塩、カルボン酸エステル基を有するイミドカルボキシレート化合物あるいはニトロベンジルエステル化合物等が挙げられる。

本発明に用いることができる（b-2）光酸発生剤としては、下記一般式（A I）～（A V）で示される化合物が挙げられる。

【0101】

【化 4 9】



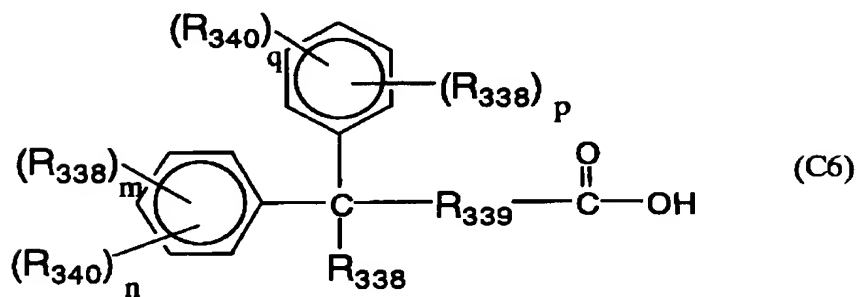
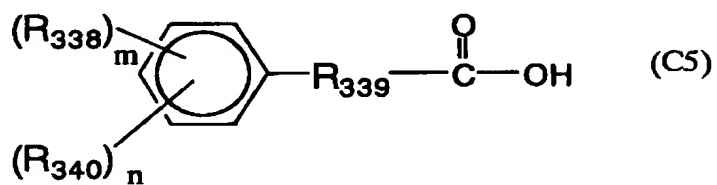
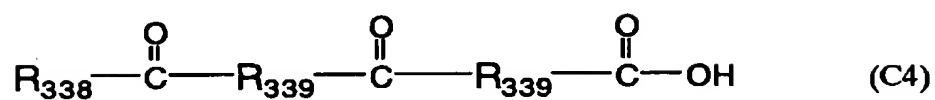
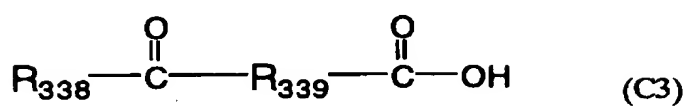
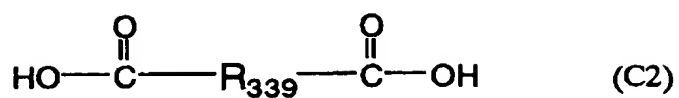
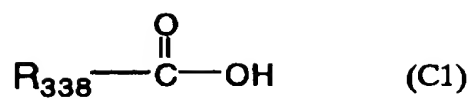
【0102】

上記式において、 $R_{301} \sim R_{337}$ は、各々独立に水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または $-S-R_0$ 基を表す。 R_0 は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。

R a、R bは、各々独立に水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、アルコキシ基を表す。R c、R dは、各々独立にハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基又はアリール基を表す。R cとR dとが結合して芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素（これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）を形成してもよい。Y₁、Y₂は、炭素原子を表し、Y₁-Y₂結合は、単結合でも2重結合でもよい。上記X⁻は、下記式で示されるカルボン酸化合物がアニオンになったものを表す。X₁、X₂は、各々独立に、下記式で示されるカルボン酸化合物がカルボキシル基部分でエステル基となったものを表す。

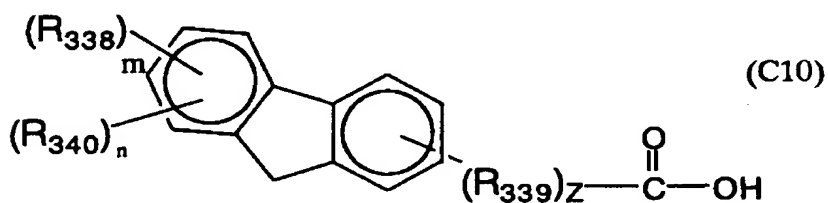
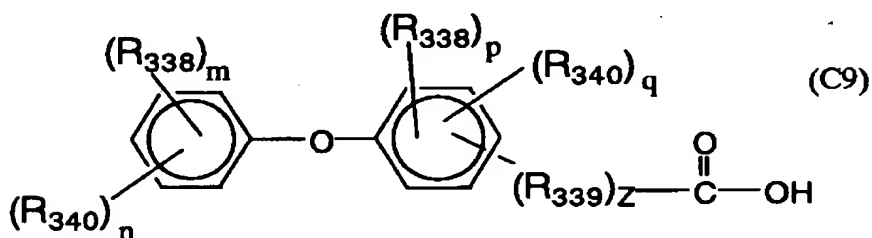
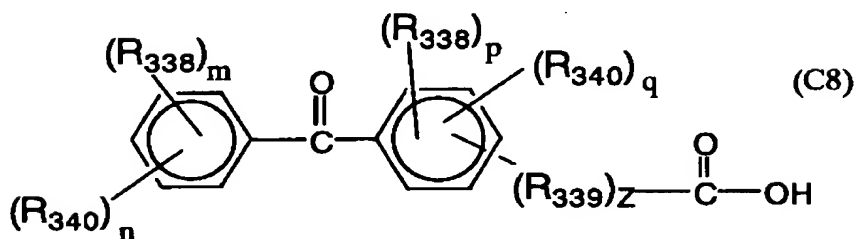
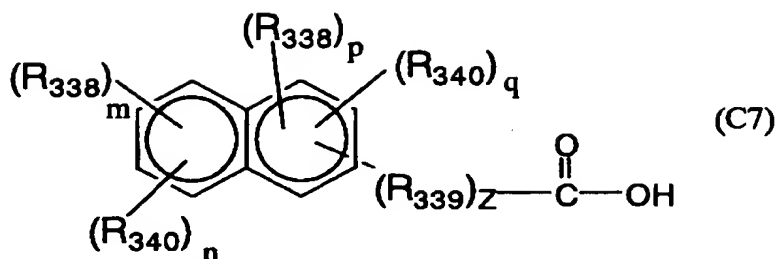
【0103】

【化 5 0】



【 0 1 0 4】

【化 5 1】



【0 1 0 5】

上記式中、 R_{338} は、炭素数 1 ～ 3 0 の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基（ここで、アルキル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）、炭素数 1 ～ 2 0 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基、炭素数 1 ～ 2 0 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基、炭素数 1 ～ 2 0 の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシル基、前記アルキル基の水素原子の少なくとも一部

がハロゲン原子および／または水酸基で置換された基、前記アルケニル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および／または水酸基で置換された基、あるいは炭素数 6～20 の置換もしくは非置換のアリール基を示す。ここで、アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

【0106】

R_{339} は、単結合あるいは、炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレン基（ここで、アルキレン基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）、炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基、前記アルキレン基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および／または水酸基で置換された基、前記アルケニレン基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された基、あるいは炭素数 2～20 のアルコキアルキレン基を示し、複数存在する R_{338} 、 R_{339} は相互に同一でも異なってもよい。

【0107】

R_{340} は水酸基またはハロゲン原子を示し、複数存在する R_{340} は相互に同一でも異なってもよい。 m 、 n 、 p および q は各々独立に、0～3 の整数で、 $m+n \leq 5$ 、 $p+q \leq 5$ である。 z は 0 または 1 である。

【0108】

前記一般式 (A I) ～ (A V) における、 $R_{301} \sim R_{337}$ 、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_0 における直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基のような炭素数 1～4 個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数 3～8 個のものが挙げられる。

$R_{301} \sim R_{337}$ 、 R_a 、 R_b のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 t -ブトキシ基のような炭素数 1～4 個のものが挙げられる。

$R_{301} \sim R_{337}$ 、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d のハロゲン原子としては、フッ素

原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

R_0 、 R_c 、 R_d のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数 6 ～ 1 4 個のものが挙げられる。

これらの置換基として好ましくは、炭素数 1 ～ 4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、炭素数 6 ～ 1 0 個のアリール基、炭素数 2 ～ 6 個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0 1 0 9】

R_c と R_d とが結合して形成する、芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素（これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）としては、ベンゼン構造、ナフタレン構造、シクロヘキサン構造、ノルボルネン構造、オキサビシクロ構造等が挙げられる。

【0 1 1 0】

本発明で使用される一般式 (A I) ～ (A I I I) で表されるスルホニウム、ヨードニウム化合物は、その対アニオン X^- として、上記式 (C 1) ～ (C 1 0) で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも 1 種の化合物のカルボキシル基 ($-COOH$) がアニオン ($-COO^-$) となったものを含む。

本発明で使用される一般式 (A I V) ～ (A V) で表される化合物は、置換基 X_1 、 X_2 として、上記式 (C 1) ～ (C 1 0) で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも 1 種の化合物のカルボキシル基 ($-COOH$) がエステル基 ($-COO-$) となった置換基を含む。

【0 1 1 1】

R_{338} における、炭素数 1 ～ 3 0 の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基（ここで、アルキル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ドデシル、1-エトキシエチル、アダマンチル等が挙げられる。

炭素数 1 ～ 2 0 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基としては、エチニル、プロペニル、イソプロペニル、シクロヘキセン等が挙げられる。

炭素数 1 ～ 2 0 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基としては、アセチレン、プロペニレン等が挙げられる。

炭素数 1 ～ 2 0 の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ、イソブトキシ、ドデシルオキシ等が挙げられる。

炭素数 6 ～ 2 0 の置換もしくは非置換のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル等が挙げられる。

アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

【 0 1 1 2 】

R₃₃₉における、炭素数 1 ～ 2 0 の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレン基（ここで、アルキレン基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）、としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、エトキシエチレン、シクロヘキシレン等が挙げられる。

炭素数 1 ～ 2 0 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基としては、ビニレン、アリレン等が挙げられる。

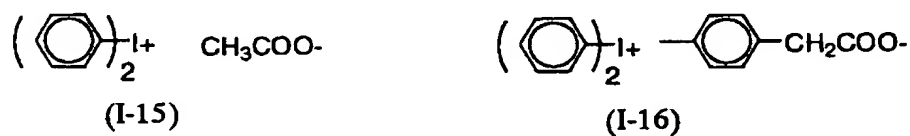
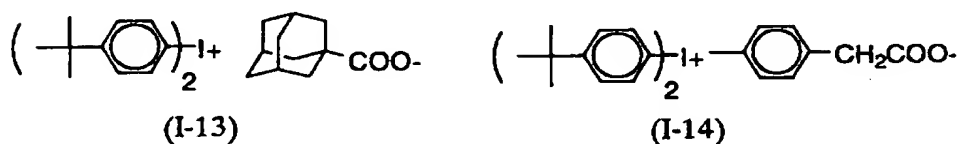
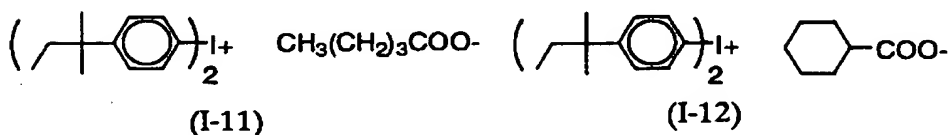
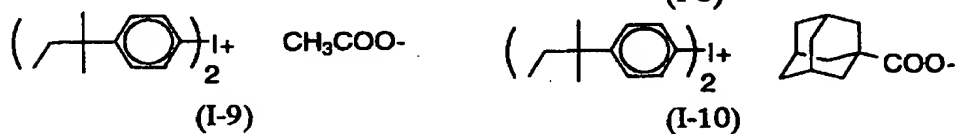
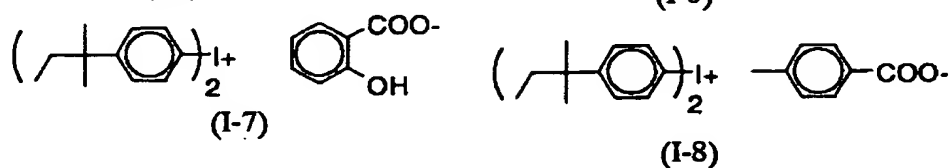
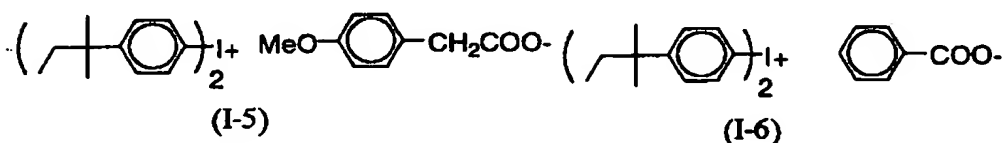
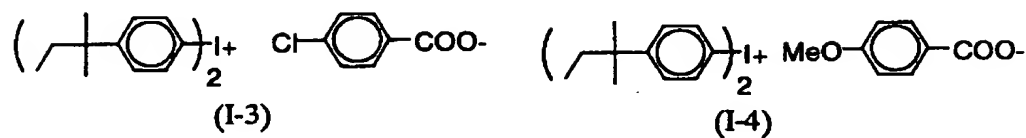
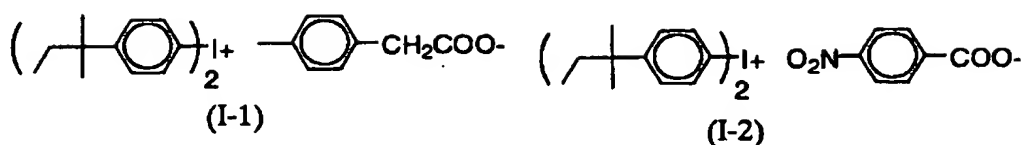
【 0 1 1 3 】

本発明において、（b - 2）光酸発生剤としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩が好ましい。

以下に、これらの（b - 2）光酸発生剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

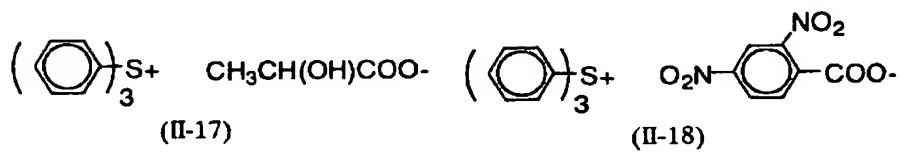
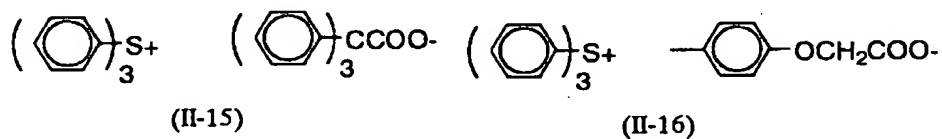
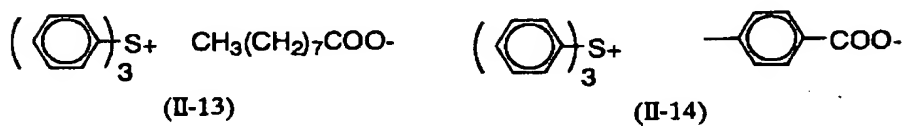
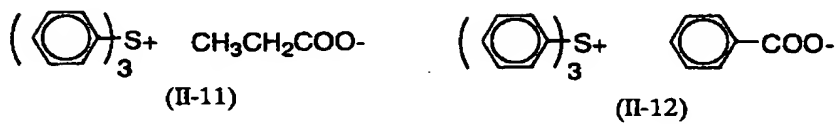
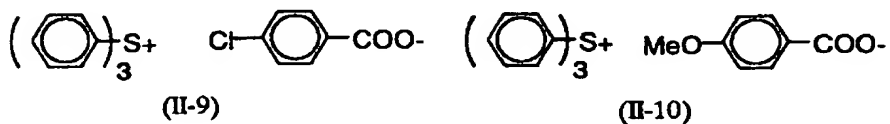
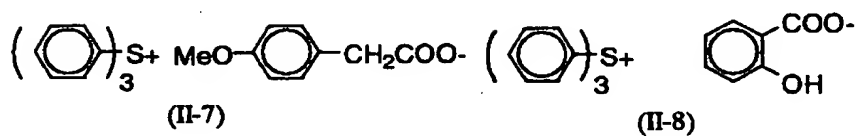
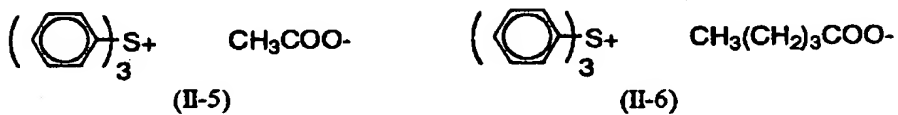
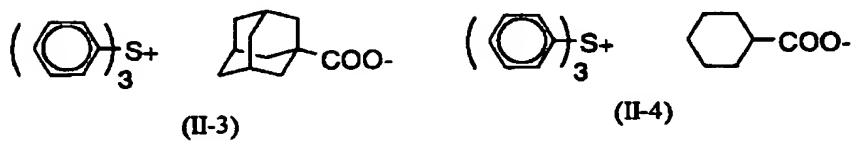
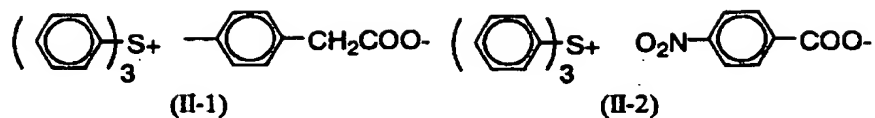
【 0 1 1 4 】

【化 5 2】



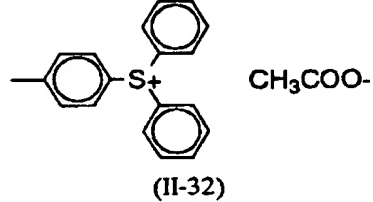
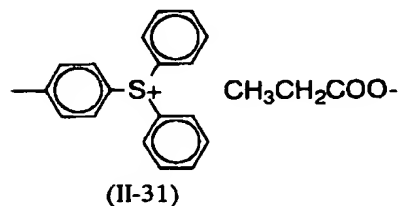
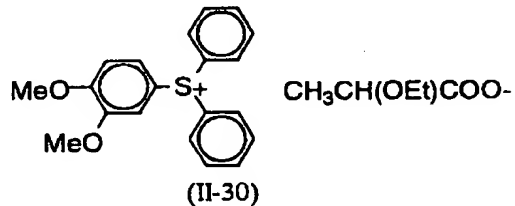
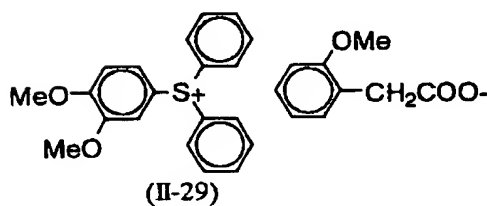
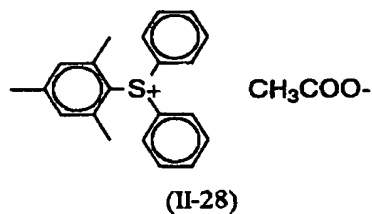
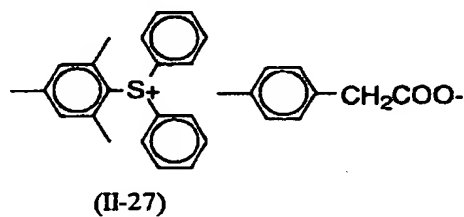
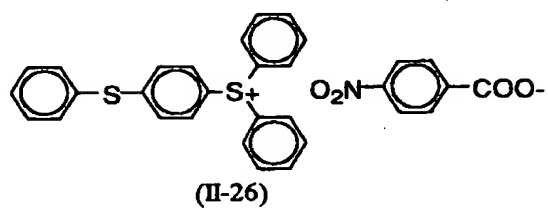
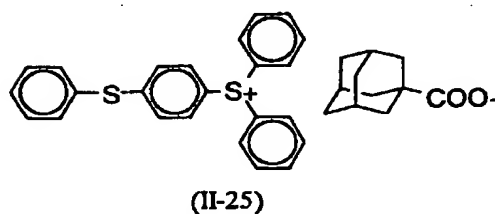
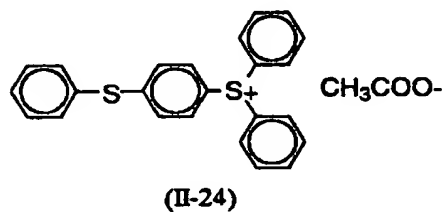
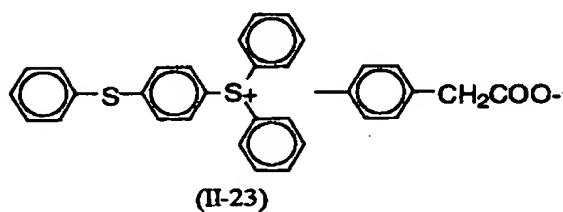
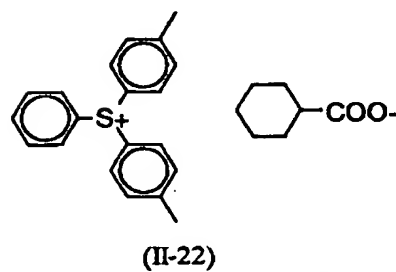
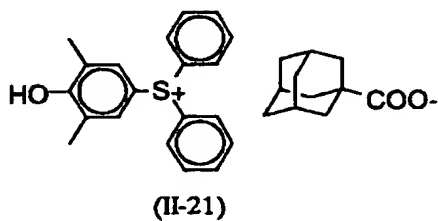
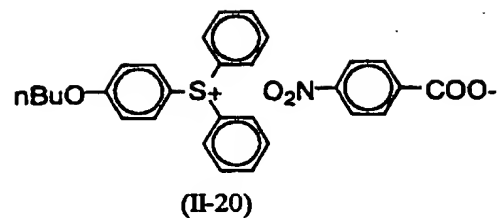
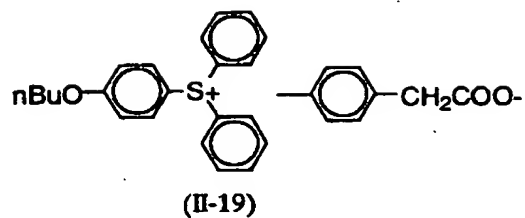
【0 1 1 5】

【化 5 3】



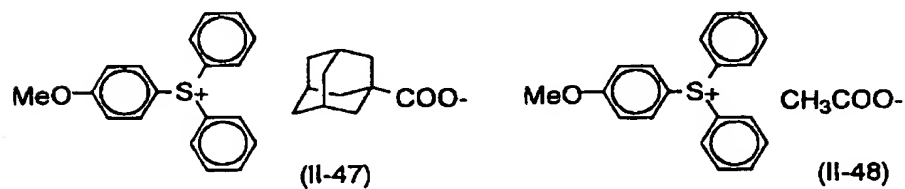
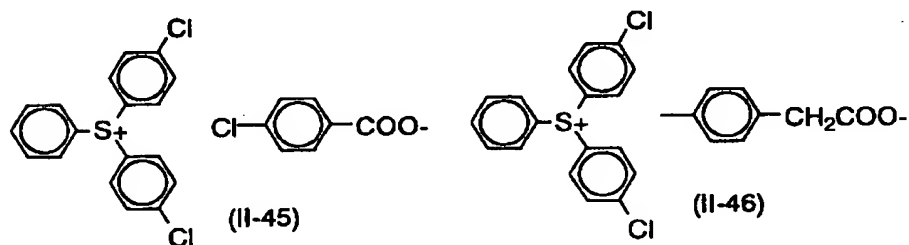
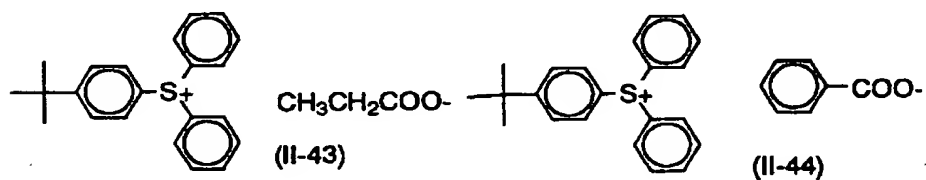
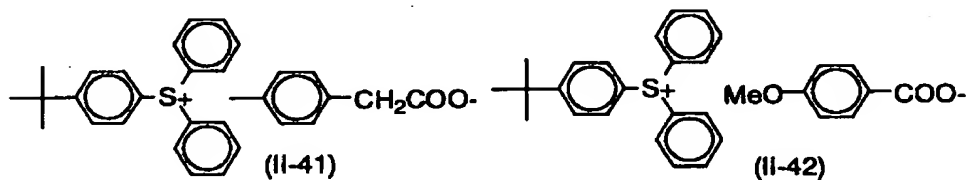
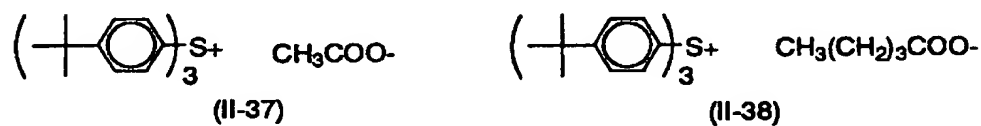
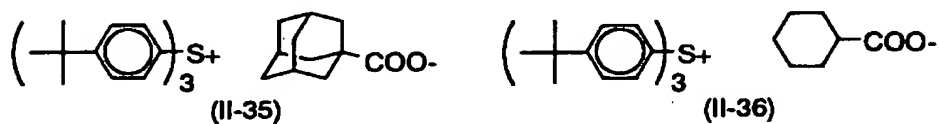
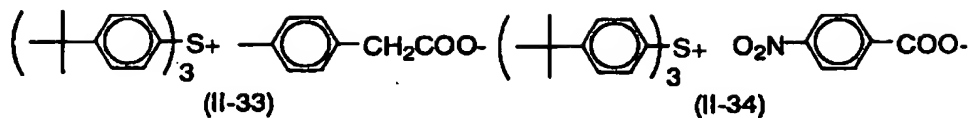
【 0 1 1 6 】

【化 5 4】



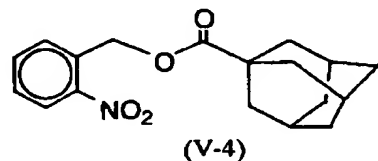
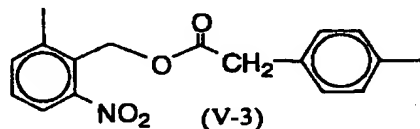
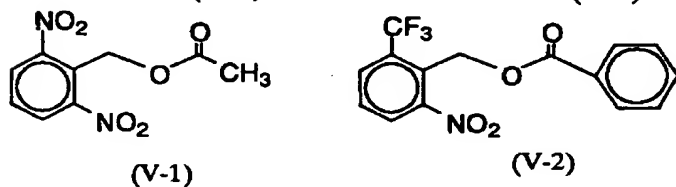
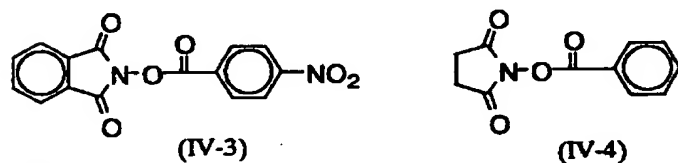
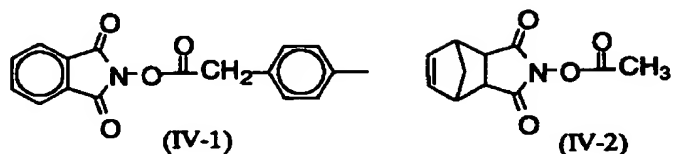
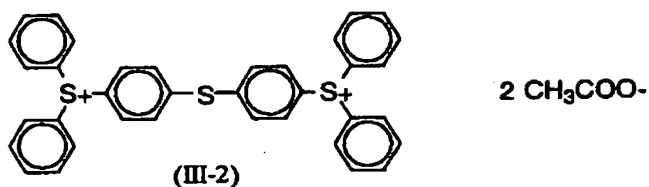
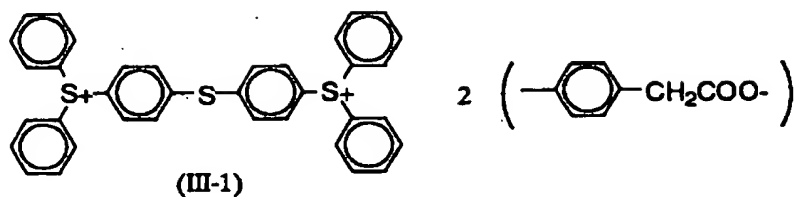
【0117】

【化55】



【0118】

【化 56】



【0119】

上記一般式 (A I) ~ (A V) で表される化合物は、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

上記 (b-2) 光酸発生剤、すなわち一般式 (A I)、一般式 (A II)、一般式 (A III) で表される化合物は、米国特許第 3, 734, 928 号明細書に記

載の方法、Macromolecules, vol. 10, 1307(1977), Journal of Organic Chemistry, vol. 55, 4222(1990), J. Radiat. Curing, vol. 5(1), 2(1978) に記載の方法などを用い、更にカウンターアニオンを交換することにより合成できる。一般式(AIV)、一般式(AV)で表される化合物は、N-ヒドロキシイミド化合物とカルボン酸クロリドを塩基性条件で反応させる、あるいはニトロベンジルアルコールとカルボン酸クロリドを塩基性条件下反応させることにより得られる。

(b-2) 光酸発生剤の組成物中の含量は、組成物の全固形分に対し、0.1~20重量%が適当であり、好ましくは0.5~10重量%、更に好ましくは1~7重量%である。

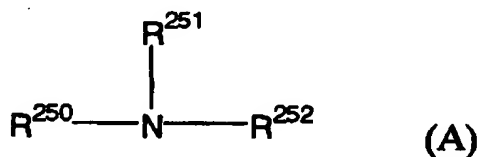
【0120】

本発明の組成物には、有機塩基性化合物を用いることが好ましい。

本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。なかでも下記(A)~(E)で示される構造を含む含窒素塩基性化合物が好ましい。含窒素塩基性化合物を用いることにより、露光から後加熱までの経時によっても性能変化が小さい。

【0121】

【化57】

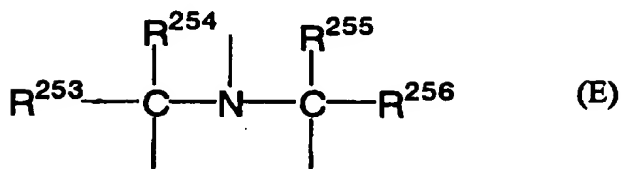
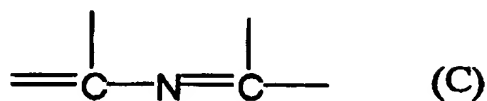
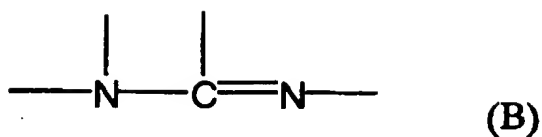


【0122】

ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、各々独立に、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアミノアルキル基、炭素数1~6のヒドロキシアルキル基又は炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0123】

【化 5 8】



【 0 1 2 4 】

(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示す)。

好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられ、モノ、ジ、トリアルキルアミン、置換もしくは未置換のアニリン、置換もしくは未置換のピペリジン、モノあるいはジエタノールアミン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基

、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0 1 2 5】

好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3, -テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデカ-7-エン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、トリ(n-ブチル)アミン、トリ(n-オクチル)アミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、N-シクロヘキシル-N'-モルホリノエチルチオ尿素、N-ヒドロキシエチルモルホリン等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0 1 2 6】

これらの中でも特に好ましい化合物としては、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデカ-7-エン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、トリ(n-ブチル)アミン、トリ(n-オクチル)アミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、N-シクロヘキシル-

N' - モルホリノエチルチオ尿素、N - ヒドロキシエチルモルホリンである。

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、組成物の固形分を基準として、通常、0.001～10重量%、好ましくは0.01～5重量%である。0.001重量%未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0127】

〔VII〕本発明に使用されるその他の成分

本発明のポジ型感放射線性組成物には必要に応じて、更に染料、顔料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、低分子溶解阻止化合物及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物などを含有させることができる。

【0128】

本発明で使用できるフェノール性OH基を2個以上有する化合物は、好ましくは分子量1000以下のフェノール化合物である。また、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有することが必要であるが、これが10を越えると、現像ラチチュードの改良効果が失われる。また、フェノール性水酸基と芳香環との比が0.5未満では膜厚依存性が大きく、また、現像ラチチュードが狭くなる傾向がある。この比が1.4を越えると該組成物の安定性が劣化し、高解像力及び良好な膜厚依存性を得るのが困難となって好ましくない。

【0129】

このフェノール化合物の好ましい添加量は、アルカリ可溶性樹脂に対して2～50重量%であり、更に好ましくは5～30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0130】

このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号、特開平2-28531号、米国特許第4916210号、欧州特許第219294号等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成する

ことが出来る。

フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で利用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0131】

レゾルシン、フロログルシン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン-ピロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2, 4, 2', 4'-ビフェニルテトロール、4, 4'-チオビス(1, 3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 2, 2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 2-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ[α , α , α' , α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等を挙げることができる。

【0132】

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

【0 1 3 3】

更に、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明の感光性組成物を i 又は g 線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p, p' -テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p' -テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9, 10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン1, 2-ベンズアンスラキノン、3-メチル-1, 3-ジアザ-1, 9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2-ナフトキノン、3, 3'-カルボニル-ビス(5, 7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。

また、これらの分光増感剤は、光源の遠紫外光の吸光剤としても使用可能である。この場合、吸光剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

【0 1 3 4】

本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤(d)としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン

酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0135】

上記溶媒に界面活性剤を加えることが好ましい。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171, F173, F176, F189, R08（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430, FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフローNo. 75, No. 95（共栄社油脂化学工業（株）製）、トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの中でも、フッ素原子及び／又は珪素原子含有界面活性剤が好ましい。

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0136】

上記感放射線性組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0137】

本発明の感放射線性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0138】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明がこれにより限定されるものではない。

（樹脂の合成例）

p-(1-(シクロヘキシルエトキシ)エトキシ)スチレン／p-ヒドロキシスチレン(30／70)（樹脂P2）の合成

p-ヒドロキシスチレン（日本曹達製VP-8000）70gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）320gに加熱溶解させ、減圧留去により脱水した後20℃まで冷却した。この溶液にピリジニウム-p-トルエンスルホネート0.35gおよびシクロヘキサンエタノール22.4g

を加えた。この溶液に *t*-ブチルビニルエーテル 17.5 g をゆっくり加え、20℃で5時間反応させた。反応液にトリエチルアミン 0.28 g、酢酸エチル 320 ml を加え、これを蒸留水 150 ml で3回洗浄した。溶剤を留去、濃縮した。得られたオイルをアセトン 100 ml に溶解させこれを、蒸留水 2 L にゆっくりと注いだ。析出した粉体をろ取、乾燥すると目的物が 54 g 得られた。

【0139】

p-(1-(シクロヘキシルエトキシ)エトキシ)スチレン/p-アセトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン(30/10/60)(樹脂P3)の合成

p-ヒドロキシスチレン(日本曹達製VP-8000)70 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)320 g に加熱溶解させ、減圧留去により脱水した後20℃まで冷却した。この溶液にピリジニウム-p-トルエンスルホネート 0.35 g およびシクロヘキサンエタノール 22.4 g を加えた。この溶液に *t*-ブチルビニルエーテル 17.5 g をゆっくり加え、20℃で5時間反応させた。反応液にピリジン 5.53 g を加え、これに無水酢酸 5.9 g をゆっくり加えた。室温で1時間反応させ、この溶液に酢酸エチル 320 ml を加え、これを蒸留水 150 ml で3回洗浄した。溶剤を留去、濃縮した。得られたオイルをアセトン 100 ml に溶解させこれを、蒸留水 2 L にゆっくりと注いだ。析出した粉体をろ取、乾燥すると目的物が 58 g 得られた。

上記と同様の方法で他の樹脂も合成した。

【0140】

(b-1) 光酸発生剤の合成
化合物(PAG-A1)の合成

ジフェニルスルホキシド 50 g をベンゼン 800 ミリリットルに溶解させ、これに塩化アルミニウム 200 g を加え、24時間還流した。反応液を氷 2 リットルにゆっくりと注ぎ、これに濃塩酸 400 ミリリットルを加えて70℃で10分加熱した。この水溶液を酢酸エチル 500 ミリリットルで洗浄し、ろ過した後に、ヨウ化アンモニウム 200 g を水 400 ミリリットルに溶かしたものを加えた。析出した粉体をろ取、水洗した後、酢酸エチルで洗浄、乾燥するとトリフェニルスルホニウムヨードが 70 g 得られた。トリフェニルスルホニウムヨード

50 g をメタノール 300 ミリリットルに溶解し、これに酸化銀 31 g を加えて 4 時間攪拌した。反応液をろ過した後、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩（2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホンクロリドをテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、水、メタノール中で加熱反応させることによって得られる）45 g を加えた。この溶液を濃縮し得られた粉体を水で十分に洗浄し、酢酸エチル／アセトンから再結晶すると化合物（PAG-A1）が 50 g 得られた。

【0141】

化合物（PAG-A2）の合成

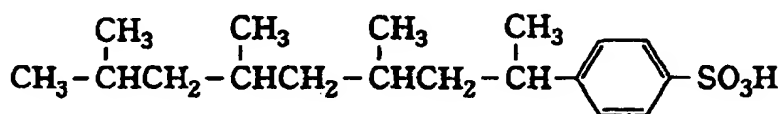
市販のトリアリールスルホニウム Cl 塩（Fluka 製トリフェニルスルホニウムクロリド 50% 水溶液）、トリフェニルスルホニウム、4, 4'-ビス（ジフェニルスルホニオ）ジフェニルスルフィドなどの混合物の水溶液 19.9 g（0.030 モル）をイオン交換水 200 ml に溶解した。この溶液には下記構造のハード型（分岐型）ドデシルベンゼンスルホン酸の Na 塩 10.5 g（0.030 モル）のイオン交換水 400 ml 溶液を室温にて攪拌下添加した。

析出した粘調個体をデカントにて分離し、イオン交換水 1 リットルにて水洗した。

析出した粘調個体をアセトン 100 ml に溶解し、イオン交換水 500 ml に攪拌下投入して再結晶させた。析出物を真空下、50℃にて乾燥した結果、ガラス状固体 15.5 g を得た。NMR 測定によりこの固体が目的物である光酸発生剤（PAG-A2）であることを確認した。

【0142】

【化 59】



【0143】

（b-2）光酸発生剤の合成

(I-1) ビス (t-アミルフェニルヨードニウム) p-トリルアセテートの合成

ビス (t-アミルフェニルヨードニウム) ヨージド 91 g をメタノール 2 L に溶解させ、これに酸化銀 (I) 40 g を加えて、室温で 4 時間攪拌した。反応液をろ過して銀化合物を除去した後、ろ液に p-トリル酢酸 30 g を加えた。溶液を濃縮し、得られた油状物を酢酸エチル 2 L に溶解させた。この溶液を 2.38% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 500 ml で 2 回、蒸留水 500 ml で 3 回洗浄した。溶液を濃縮し、得られた固体をジイソプロピルエーテル 500 ml で洗浄すると目的物が 63 g 得られた。

【0144】

(I-9) ビス (t-アミルフェニルヨードニウム) アセテートの合成

ビス (t-アミルフェニルヨードニウム) ヨージド 50 g をメタノール 2 L に溶解させ、これに酸化銀 (I) 22 g を加えて、室温で 4 時間攪拌した。反応液をろ過して銀化合物を除去した後、ろ液に酢酸 7.5 g を加えた。溶液を濃縮し、得られた固体をジイソプロピルエーテル 300 ml で洗浄すると目的物が 32 g 得られた。

【0145】

(I-2) ビス (t-アミルフェニルヨードニウム) p-ニトロベンゾエートの合成

ビス (t-アミルフェニルヨードニウム) ヨージド 10 g をメタノール 700 ml に溶解させ、これに酸化銀 (I) 4.44 g を加えて、室温で 4 時間攪拌した。反応液をろ過して銀化合物を除去した後、ろ液に p-ニトロ安息香酸 4.0 g を加えた。溶液を濃縮し、得られた固体を 2.38% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 500 ml で 2 回、蒸留水 500 ml で 3 回洗浄し、乾燥すると目的物が 4.2 g 得られた。

【0146】

(II-1) トリフェニルスルホニウム p-トリルアセテートの合成

トリフェニルスルホニウムヨージド 8.2 g をメタノール 500 ml に溶解させ、これに酸化銀 (I) 5.1 g を加えて、室温で 4 時間攪拌した。反応液をろ

過して銀化合物を除去した後、ろ液に p-トリル酢酸 3.8 g を加えた。溶液を濃縮し、得られた油状物を酢酸エチル 200 ml で 3 回洗浄すると目的物が 5.1 g 得られた。

【0 1 4 7】

(II-5) トリフェニルスルホニウムアセテートの合成

トリフェニルスルホニウムヨード 20 g をメタノール 500 ml に溶解させ、これに酸化銀 (I) 12.5 g を加えて、室温で 4 時間攪拌した。反応液をろ過して銀化合物を除去した後、ろ液に酢酸 4.0 g を加えた。溶液を濃縮し、得られた油状物をジイソプロピルエーテル 300 ml で 2 回洗浄すると目的物が 11.2 g 得られた。

【0 1 4 8】

(実施例、比較例)

(組成物の調整と評価)

下表 1 に示す各成分を溶剤 PGMEA (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) 8 g に溶解し、0.1 μ m のフィルターで濾過してレジスト溶液を調整した。このレジスト溶液を、スピンコーターを利用してシリコンウエハー上に塗布し、130℃60秒間、真空吸着型のホットプレートで乾燥し、膜厚 0.4 μ m のレジスト膜を得た。

【0 1 4 9】

【表 1】

処方

	樹 脂 番 号 (g)	光酸発生剤 (g)	有機塩基性 化合物 (g)	界面活性剤 (ppm)
比較例 1	P1 (0.16)	PAG-A1(0.08)	E-1 (0.0015)	R08(100)
比較例 2	P1 (0.16)	PAG-A1(0.04), I-1(0.04)	E-1(0.0015)	R08(100)
比較例 3	P2 (0.16)	PAG-A1(0.08)	E-1(0.0015)	R08(100)
実施例 1	P2 (0.16)	PAG-A1(0.04), I-1(0.04)	E-1(0.0015)	R08(100)
実施例 2	P2 (0.16)	PAG-A1(0.04), I-8(0.04)	E-1(0.0015)	R08(100)
実施例 3	P2 (0.16)	PAG-A2(0.04), I-1(0.04)	E-1(0.0015)	R08(100)
実施例 4	P2 (0.16)	PAG-A2(0.04), I-2(0.04)	E-1(0.0015)	R08(100)
実施例 5	P2 (0.16)	PAG-A2(0.04), I-10(0.04)	E-1(0.0015)	R08(100)
実施例 6	P3 (0.16)	PAG-A2(0.04), I-11(0.04)	E-1(0.0015)	R08(100)
実施例 7	P3 (0.16)	PAG-A2(0.04), II-1(0.04)	E-1(0.0015)	W-1(100)
実施例 8	P3 (0.16)	PAG-A2(0.04), II-2(0.04)	E-1(0.0015)	W-1(100)
実施例 9	P3 (0.16)	PAG-A2(0.04), II-8(0.04)	E-2(0.0015)	W-1(100)
実施例 10	P3 (0.16)	PAG-A2(0.04), II-6(0.04)	E-3(0.0015)	W-1(100)
実施例 11	P4 (0.16)	PAG-A2(0.04), II-14(0.04)	E-1(0.0015)	W-1(100)
実施例 12	P4 (0.16)	PAG-A2(0.04), II-5(0.04)	E-1(0.0015)	W-1(100)
実施例 13	P4 (0.16)	PAG-A2(0.04), I-9(0.04)	E-1(0.0015)	W-1(100)
実施例 14	P5 (0.16)	PAG-A2(0.04), I-2(0.04)	E-1(0.0015)	W-1(100)
実施例 15	P6 (0.16)	PAG-A2(0.04), I-2(0.04)	E-1(0.0015)	W-1(100)

【0 1 5 0】

[樹脂]

- P1: p-(1-(エトキシ)エトキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン (35/65)
- P2: p-(1-(シクロヘキシルエトキシ)エトキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン (30/70)
- P3: p-(1-(シクロヘキシルエトキシ)エトキシ)スチレン/p-アセトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン (30/10/60)
- P4: p-(1-(シクロヘキシルエトキシ)エトキシ)スチレン/p-t-ブチルスチレン/p-ヒドロキシスチレン (30/10/60)
- P5: p-(1-(ベンジルオキシ)エトキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン (30/70)
- P6: p-(1-(フェネチルオキシ)エトキシ)スチレン/p-アセトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン (30/10/60)

上記各樹脂において、保護基等を付与する前のポリヒドロキシスチレンの重量平均分子量（GPC法で確認されたポリスチレン換算値）は、P1～P3が80

00であり、P4及びP5が15000であり、P6が20000である。

【0151】

界面活性剤

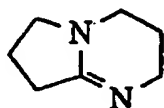
R08：メガファックR08

W-1：トロイゾルS-366

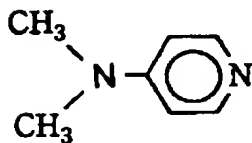
有機塩基性化合物

【0152】

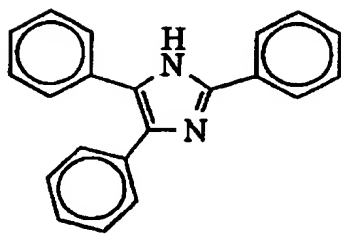
【化60】



(E-1)



(E-2)



(E-3)

【0153】

このレジスト膜に波長248nmのKrFエキシマレーザーステッパ（NA=0.63）を用いて露光を行った。露光後、100℃ホットプレートで60秒加熱を行い、直ちに0.26Nテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液に60秒間浸漬し、30秒間水でリンスして乾燥した。このようにして得られたシリコンウエハー上のパターンを測調走査型電子顕微鏡（CD-SEM）で観察し、表に示す様なレジスト性能（疎密依存性、露光ラチチュード）を得た。（下表2）

【0154】

疎密差 ΔCD は、マスク寸法 $0.17\mu m$ で $L/S=1:1.5$ のパターンを再現する露光量において、同一寸法で $L/S=1:5$ のパターンの形成寸法を測長したときの $0.17\mu m$ からの寸法差を表す。

露光ラチチュード Δexp は、第一にマスク寸法 $0.15\mu m$ で $L/S=1:1$ のパターンを再現する最適露光量を決定し、第二に現像後に形成される寸法が $150nm$ の $\pm 10\%$ の範囲となる露光量の範囲を決定し、その露光量範囲を最適露光量で割った値を表す。

【0155】

【表 2】

評価結果

例	疎密差 ΔCD	露光 latitude Δ exp
比較例 1	30.8nm	8.2%
比較例 2	25.2nm	8.5%
比較例 3	30.0nm	9.0%
実施例 1	15.1nm	13.5%
実施例 2	14.3nm	13.6%
実施例 3	13.8nm	11.8%
実施例 4	15.5nm	11.5%
実施例 5	13.8nm	13.5%
実施例 6	14.5nm	14.1%
実施例 7	15.6nm	12.8%
実施例 8	16.3nm	14.3%
実施例 9	13.7nm	13.8%
実施例 10	13.9nm	12.7%
実施例 11	14.1nm	14.3%
実施例 12	14.5nm	13.3%
実施例 13	15.8nm	13.7%
実施例 14	19.5nm	10.8%
実施例 15	18.3nm	11.2%

【0156】

上記表 2 に示すように、本発明の組成物は、疎密依存性に優れ、且つ露光ラチチュードが大きい。

【0157】

【発明の効果】

本発明のポジ型感放射線性組成物は、疎密依存性と露光マージンが優れる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 疎密依存性と露光マージンが優れるポジ型感放射線性組成物を提供すること。

【解決手段】 特定のアセタール構造を有する酸分解性基を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂、活性光線又は放射線の照射により酸を発生し、前記酸分解性基の分解反応に寄与する化合物のうち少なくとも1種、活性光線又は放射線の照射により酸を発生し、前記酸分解性基の分解反応に寄与しない化合物のうち少なくとも1種、界面活性剤、溶剤を含有するポジ型感放射線性組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

- | | |
|----------|-----------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月14日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 神奈川県南足柄市中沼210番地 |
| 氏 名 | 富士写真フイルム株式会社 |